

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Tomislav Razum

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Krešimir Grilec, dipl. ing.

Student:

Tomislav Razum

Zagreb, 2014.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu na pristupačnosti, strpljenju, zalaganju, savjetima i pomoći u izradi ovoga završnog rada. Također se zahvaljujem tehničkom suradniku Ivanu Vovku na pomoći za realizaciju ovog rada.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **TOMISLAV RAZUM**

Mat. Br.: 0035180711

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **PRIONJIVOST NANOSTRUKTURIRANIH KERAMIČKIH PREVLAKA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **ADHESION OF NANOSTRUCTURED CERAMIC FILMS**

Opis zadatka:

Postoji veliki broj različitih postupaka nanošenja prevlaka radi povećanja otpornosti osnovnog materijala na koroziju ili trošenje. Najvažnije svojstvo takvih prevlaka je njihova prionjivost na podlogu. Jedan od postupaka nanošenja nanostrukturiranih prevlaka je sol-gel postupak.

U ovom radu je potrebno:

- 1) Ukratko opisati sol-gel postupak, posebice tehniku prevlačenja uranjanjem.
- 2) Navesti najčešće korištene keramičke prevlake te njihovu primjenu.
- 3) Opisati postupke ispitivanja prionjivosti prevlaka.
- 4) Ispitati prionjivost nekoliko različitih tankih keramičkih prevlaka nekom od raspoloživih metoda.
- 5) Provesti prateća ispitivanja i dati zaključak.

Zadatak zadan:

17. travnja 2014.

Rok predaje rada:

2. rok: 12. rujna 2014.

Predviđeni datumi obrane:

2. rok: 22., 23. i 24. rujna 2014.

Zadatak zadao:

Izv.prof.dr.sc. Krešimir Grilec

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ.....	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA.....	V
SAŽETAK.....	VI
1. UVOD	1
1.1. Korozija.....	2
1.2. Trošenje.....	3
2. POSTUPCI PREVLAČENJA	4
3. SOL-GEL POSTUPAK	5
3.1. Tehnika prevlačenja uranjanjem („Dip coating“)	9
4. VRSTE KERAMIČKIH PREVLAKA I NIHOVA PRIMJENA.....	12
4.1. Općenito o TiO_2	12
4.2. Općenito o ZrO_2	13
5. POSTUPCI ISPITIVANJA PRIONJIVOSTI.....	15
5.1. Metoda brazdanja („Scratch test“).....	15
5.2. Rockwell-ova metoda utiskivanja penetratora	18
6. EXPERIMENTALNI DIO	20
6.1. Priprema podloge (uzoraka).....	20
6.2. Priprema sola.....	21
6.2.1. Priprema TiO_2 sola	21
6.2.2. Priprema ZrO_2 sola	22
6.2.3. Priprema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sola.....	23
6.3. Postupak nanošenja sol-gel prevlaka	24
6.3.1. Postupak nanošenja TiO_2 sol-gel prevlaka	24
6.3.2. Postupak nanošenja ZrO_2 sol-gel prevlaka	24
6.3.3. Postupak nanošenja $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel prevlaka	25
7. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI TANKIH KERAMIČKIH PREVLAKA ROCKWELL C METODOM.....	26
7.1. Rezultati prionjivosti uzorka TiO_2 2 D.....	27
7.2. Rezultati prionjivosti uzorka TiO_2 4 D.....	28
7.3. Rezultati prionjivosti uzorka ZrO_2 2 C.....	30

7.4.	Rezultati prionjivosti uzorka ZrO_2 3 D	31
7.5.	Rezultati prionjivosti uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A.....	33
7.6.	Rezultati prionjivosti uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B.....	34
8.	ZAKLJUČAK.....	38
9.	LITERATURA.....	39

POPIS SLIKA

Slika 1 - Postupci prevlačenja [7].....	4
Slika 2 - Mogućnosti primjene sol-gel postupka [2]	6
Slika 3 - Shema sol-gel procesa [2]	7
Slika 4 - Prikaz postupka uranjanjem [9]	9
Slika 5 - Proces geliranja proveden isparavanjem otapala i naknadnom destabilizacijom sola [8]	10
Slika 6 - Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutem [8]	11
Slika 7 - Pojednostavljeni prikaz okretanja [8]	11
Slika 8 - Kristalna struktura anatasa, rutila i brukita [10]	12
Slika 9 - Fotografije polimorfni modifikacija TiO_2 - anatas, rutil i brukit [12,13,14]	13
Slika 10 - Molekularne konfiguracije tetragonalne i monoklinske faze cirkonijevog dioksida [15]	13
Slika 11 - Transformacija ZrO_2 ovisnoj o temperaturi	14
Slika 12 – Pojednostavljeni prikaz testa brazdanjem [18].....	15
Slika 13 - Shematski prikaz penetratora „scratch“ testera duž prevučenog uzorka [16].....	16
Slika 14 - Podjela pukotina u tragu brazdanja [16]	17
Slika 15 - Shematski prikaz mjerenja tvrdoće (utiskivanja penetratora) po HRC i HRB metodi [19]	18
Slika 16 - Procjena prionjivosti prevlake izmjerene HRC metodom [20].....	19
Slika 17 - Uzorci od nehrđajućeg čelika	21
Slika 18 - Pukotine na uzorcima	26
Slika 19 - Površina uzorka TiO_2 2 D (povećanje lijevo 50x i desno 100x).....	27
Slika 20 - Površina uzorka TiO_2 2 D (povećanje 200x)	27
Slika 21 - Površina uzorka TiO_2 4 D (povećanje lijevo 50x i desno 100x).....	28
Slika 22 - Površina uzorka TiO_2 4 D (povećanje 200x)	29
Slika 23 - Površina uzorka ZrO_2 2 C (povećanje lijevo 50x i desno 100x).....	30
Slika 24 - Površina uzorka ZrO_2 2 C (povećanje 200x)	30
Slika 25 - Površina uzorka ZrO_2 3 D (povećanje lijevo 50x i desno 100x)	31
Slika 26 - Površina uzorka ZrO_2 3 D (povećanje 200x)	32
Slika 27 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A (povećanje lijevo 50x i desno 100x)	33
Slika 28 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A (povećanje 200x)	33
Slika 29 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B (povećanje lijevo 50x i desno 100x).....	34
Slika 30 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B (povećanje 200x)	35
Slika 31 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A (lijevo) i $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B (desno).....	35

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav nehrđajućeg čelika oznake X5 CrNi 18-10 iskazan u masenim udjelima	20
Tablica 2. Reagensi korišteni za pripremu TiO_2 sola.....	21
Tablica 3. Reagensi korišteni za pripremu ZrO_2 sola	22
Tablica 4. Reagensi korišteni za pripremu $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ sola	23
Tablica 5. Uzorci TiO_2 , temperatura ugrijavanja i temperatura kalciniranja.....	24
Tablica 6. Uzorci ZrO_2 , temperatura ugrijavanja, temperatura kalciniranja i držanje na temperaturi kalciniranja	25
Tablica 7. Uzorci $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ i temperatura kalciniranja.....	25
Tablica 8. Razredi prionjivosti ispitivanih prevlaka	36

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
M_r		relativna molekularna masa
w	%	maseni udio
ρ	kg/L	gustoća

SAŽETAK

Sol-gel tehnika prevlačenja se nakon što je otkrivena krajem 19. stoljeća ponovo počela jako razvijati u zadnjih 40ak godina. Pomoću ovog postupka moguće je formirati prevlake željenih svojstava što uvelike produljuje životni vijek izradaka zbog veće otpornosti na trošenje i koroziju.

U ovom radu je korišteno šest uzoraka od nehrđajućeg čelika oznake X5 CrNi 18-10 (AISI 304) prevučenih sol-gel tehnikom. Na dva uzorka nanosena je TiO_2 prevlaka, na dva uzorka ZrO_2 prevlaka te na preostala dva njihova kombinacija TiO_2 - ZrO_2 .

Nakon nanošenja prevlaka na nehrđajući čelik ispitana je njihova prionjivost Rockwell C postupkom. Dijamantnim penetratorom se probila prevlaka te je nastala pukotina koja se analizira mikroskopom.

Rezultati ispitivanja pokazali su da najbolju prionjivost imaju TiO_2 prevlake. Oba uzorka otprilike jednaku i bili bi smješteni u 1. razred po normi VDI 3198, dok najlošiju prionjivost ima uzorak ZrO_2 3 D koji je smješten u zadnji, 6. razred po količini mikropukotina i delaminacija. Vrlo blizu njega je i uzorak TiO_2 - ZrO_2 1 A koji je smješten u 5. razred tj. ima lošu prionjivost. Preostala dva uzorka imaju dobru prionjivost, uzorak ZrO_2 2 C je smješten u 1. razred a TiO_2 - ZrO_2 2 B u 3. razred po navedenoj normi.

SUMMARY

Sol-gel coating technique, which was discovered in the late 19th century, once again strongly began to develop during the last 40 years. With this procedure it is possible to form a coating of desired properties which greatly extends the life of workpieces due to greater resistance to wear and corrosion. In this paper we used six samples of stainless steel tagged X5 CrNi 18-10 (AISI 304) coated with sol-gel technique. Two samples were loaded with TiO_2 coating, two samples with ZrO_2 coating and the remaining two were a combination of TiO_2 - ZrO_2 . After application of the coating on the stainless steel their adhesion was tested using Rockwell C method. A diamond penetrator was used to penetrate the coating which resulted in cracks that were analyzed under a microscope. Test results showed that the best adhesion was achieved using TiO_2 coatings. Both samples, of approximately the same adhesivity, would be placed in the first class by the standards VDI 3198, while ZrO_2 had the worst adhesion of ZrO_2 3 D, which is located at the last, 6th grade by the amount micro-cracks and delamination. Very close to it is the sample of TiO_2 + ZrO_2 1 A, which is located in the 5th grade, meaning it has poor adhesion. The remaining two samples have good adhesion. Sample ZrO_2 2 C is located in the 1st grade and sample TiO_2 - ZrO_2 2 B in the 3rd grade, according to the mentioned norm.

1. UVOD

Koncept prevlačenja površina pojavio se 50-tih godina na osnovi anatomije životinja gdje se korištenjem kože osiguravala zaštita ljudskog organizma u ekstremnim uvjetima. Prve prevlake koje su se pojavile bile su metalne i koristile su se u svrhu zaštite od korozije, no razvojem znanosti kao i tehnoloških postupaka do danas pojavile su se različite vrste i nemetalnih prevlaka, te postupaka prevlačenja koje pokrivaju široko područje primjene.

Sama definicija prevlake označava sloj materijala koji je prirodnim ili umjetnim putem stvoren na površini, ili je nanešen nekim postupkom na strukturno različiti osnovni materijal u svrhu ispunjavanja odgovarajućih tehnoloških i dekorativnih svojstava. [1]

Kako bi se osigurala sva tribološka svojstva važne su karakteristike površine prevlake, prionjivost prevlake te karakteristike osnovnog materijala.

Prevlake danas imaju brojnu primjenu u svim dijelovima industrije. Najvažnije svojstvo prevlaka je njihova prionjivost na podlogu, što je proces spajanja dva različita materijala uslijed međusobnog kontakta. Podloga preuzima zahtjeve čvrstoće i žilavosti dok prevlaka, osim navedenog svojstva, preuzima sljedeće zahtjeve:

- dovoljna tvrdoća (otpornost na trošenje),
- dobra kemijska postojanost (zaštita od korozije),
- dovoljna žilavost radi sprečavanja ljuštenja,
- aktivnost pri stvaranju tribološkog filma i
- prilagođenost podlozi.

Pojam „nanostrukturirani” (ili „nanofazni”) materijali odnosi se na one materijale čije su dimenzije faza (čestica praha, zrna strukture ili proizvedenih slojeva) reda veličine od nekoliko do stotinjak nanometara.

Nanočestice i nanoprahovi koji se mogu proizvesti u obliku suspenzija (koloida), sol-gelova i aerogelova otvaraju mogućnosti razvoja niza novih proizvoda. Sitne čestice imaju mnogo veću aktivnu površinu u odnosu na njihov obujam ili masu, što povisuje kemijsku aktivnost i povećava topivost u vodi. Znanja iz kemije, fizike, biologije i inženjerstva povezivanjem i sinergijom ostvaruju bitne pomake u stvaranju novih nanotehničkih proizvoda.

Nanotehnologije pružaju mnogobrojne mogućnosti razvoja materijala poboljšanih svojstava za primjene u elektronici, optoelektronici, strojarstvu, kemijskom inženjerstvu, mikrobiološkim i biomedicinskim područjima. Nanostrukturirani materijali se ponašaju bitno različito od današnjih mikrostrukturiranih. Tako npr. mnogo sitnija zrna u strukturi rezultiraju većom gustoćom, nekoliko puta višim vrijednostima mehaničkih svojstava (čvrstoće, tvrdoće, duktilnosti i sl.), kao i neočekivanim kombinacijama drugih svojstava. Tako metali mogu postati poluvodiči ili mijenjati izvornu boju, keramika postati savitljiva ili prozirna kao staklo itd. [2]

Nanošenje prevlaka utječe na povećanje otpornosti površine osnovnog materijala na koroziju i trošenje.

1.1. Korozija

Metali poput željeza, aluminijskog, bakra, magnezija i njihovih legura najviše se primjenjuju u strojarstvu, brodogradnji, zrakoplovstvu i ostalim tehničkim područjima. Navedeni materijali se najčešće koriste zbog svojih svojstava kao što su krutost i visoka čvrstoća pri dinamičkom opterećenju, međutim podložni su nepoželjnom trošenju uslijed kemijskog, fizikalnog i biološkog djelovanja okoliša kojeg nazivamo korozija. Korozija je oduvijek bila glavni razlog velikih energijskih i materijalnih gubitaka. Sama informacija da se godišnje otprilike 20% svjetske energije izgubi zbog korozije, govori koliko je zaštita metala od korozije bitna. Isto tako značajan je podatak da se u Velikoj Britaniji godišnje potroši približno 100 milijardi američkih dolara uslijed korozijskih oštećenja, što je otprilike 1600 američkih dolara po stanovniku te zemlje. Ovi godišnji troškovi uključuju primjenu zaštitnih prevlaka i premaza (boja, modificiranja površina, itd.), pregled i popravak korodiranih površina i struktura te odlaganje korodiranog materijala. Neki konstrukcijski dijelovi se u svrhu bolje korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje, prevlače tankim, ali vrlo tvrdim slojevima oksidne keramike. Postoji nekoliko najčešćih postupaka nanošenja takvih zaštitnih slojeva na površinu metalnog materijala kao što su postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD postupci) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD postupci), elektrodepozicija, plazma naštrecavanje te sol-gel postupak nanošenja. [3]

1.2. Trošenje

Trošenje je postupni gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama.

Premda postoji neizbrojno veliki broj slučajeva trošenja, većina je autora suglasna da su samo četiri osnovna mehanizma trošenja:

- abrazija,
- adhezija,
- umor površine i
- tribokorozija.

Mehanizmi trošenja opisuju se jediničnim događajima. Jedinični događaj je slijed zbivanja koji dovodi do odvajanja jedne čestice trošenja s trošene površine. On uvijek uključuje proces nastajanja pukotina i proces napredovanja pukotina. [4]

Abrazija je najučestalije trošenje u industriji. Nastaje kao posljedica prodiranja vrhova tvrdog materijala u površinske slojeve mekšeg uz brazdanje pri uzajamnom gibanju tijela. [5]

Adhezija je trošenje koje karakterizira prijelaz materijala s jedne klizne plohe na drugu pri relativnom gibanju (naljepljivanje).

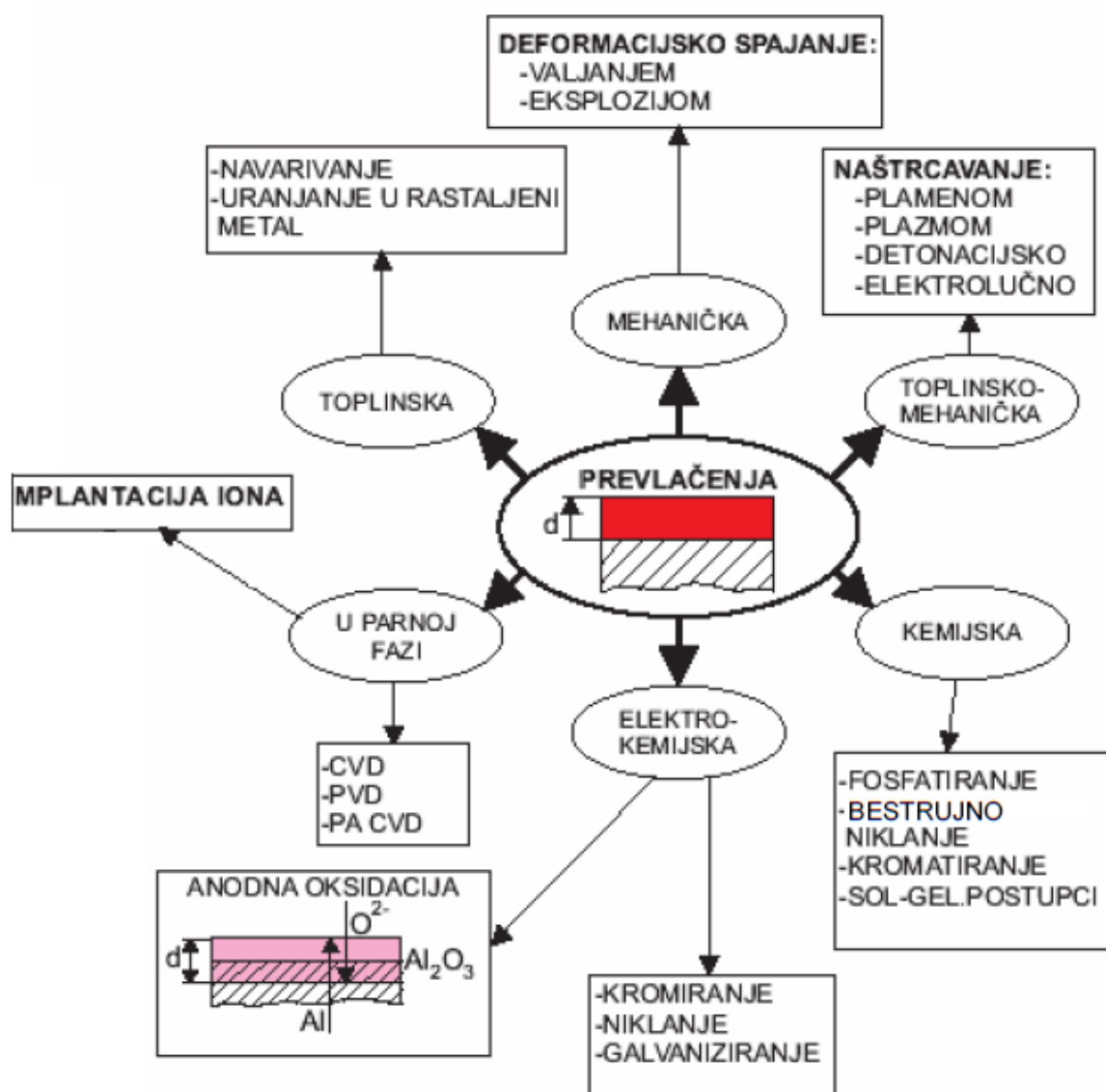
Umor površine je odvajanje čestica s površine uslijed cikličkih promjena naprezanja.

Tribokorozija ili tribokemijsko trošenje je mehanizam trošenja pri kojem prevladavaju kemijske ili elektrokemijske reakcije materijala s okolišem.

2. POSTUPCI PREVLAČENJA

Osnovni cilj postupaka prevlačenja površina alata i konstrukcijskih dijelova je postizanje otpornosti na trošenje (tzv. "tribološke prevlake"). Dodatno se određenim postupcima povisuje korozijska postojanost, otpornost na visokotemperaturnu oksidaciju i toplinski umor.

Prevlačenja površine alata i dijelova tribološkim prevlakama mogu se provesti djelovanjem topline, pritiska, napanjanjem, kemijskim i elektrokemijskim postupcima (Slika 1). Pri tome se stvaraju tanki i tvrdi keramički ili dijamantu slični slojevi. [6]



Slika 1 - Postupci prevlačenja [7]

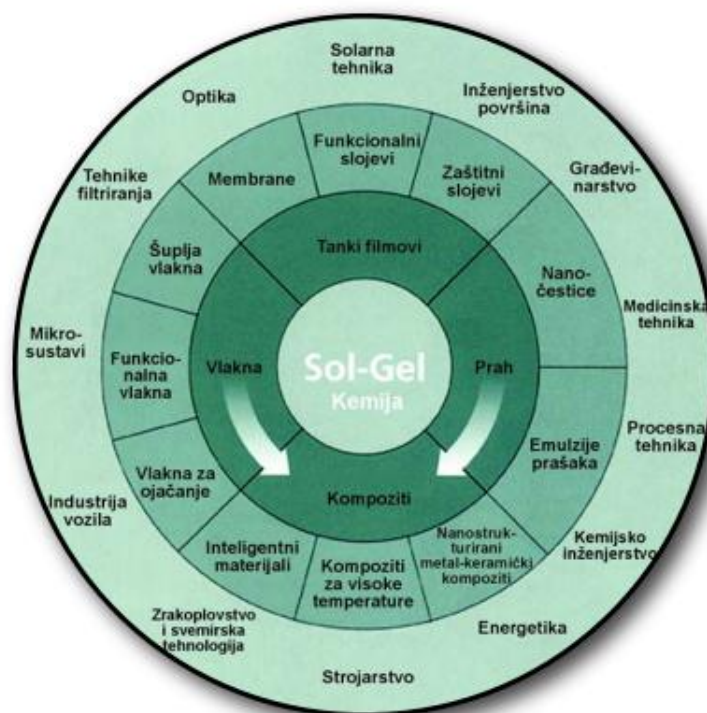
3. SOL-GEL POSTUPAK

U odnosu prema drugim postupcima, u razvoju je danas vrlo raširen sol-gel postupak koji omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za raznolika područja daljnje primjene (slika 2).

Iako prvotno otkriven potkraj 19. stoljeća i znatno istraživani ranih tridesetih godina 20. stoljeća, novi interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća kada su formirani monolitni anorganski gelovi na niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja.

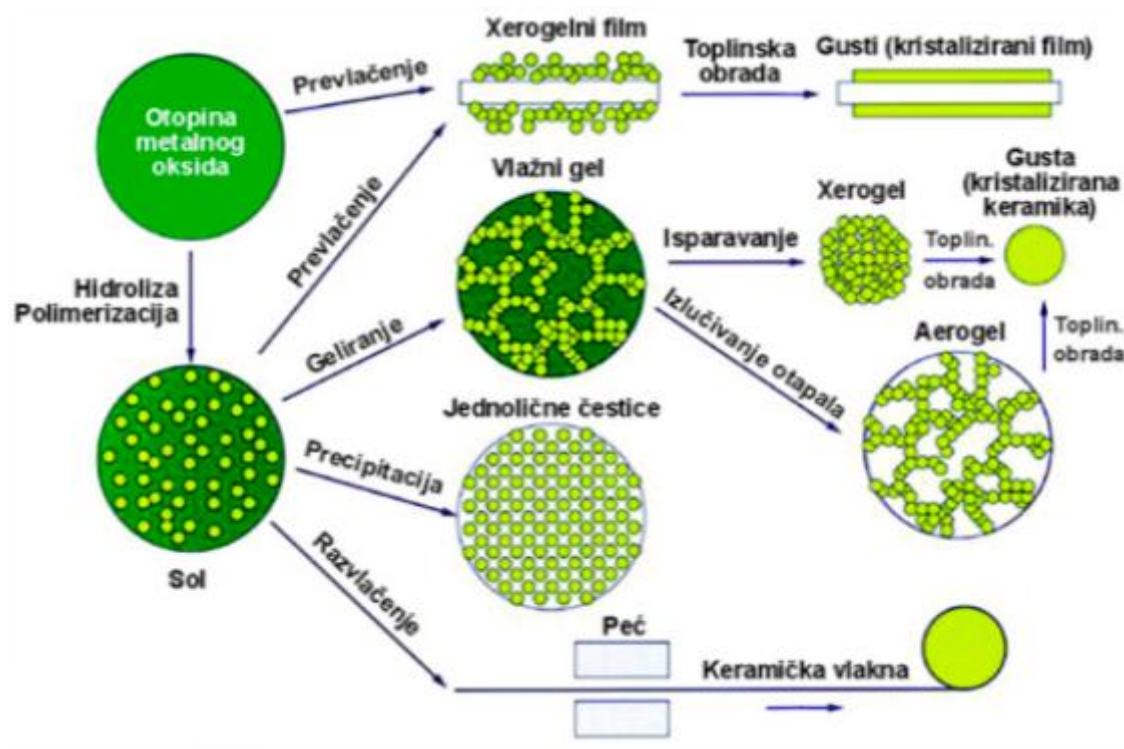
Ovim postupkom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi željenih svojstava kao što su:

- tvrdoća,
- optička prozirnost,
- kemijska otpornost,
- željena poroznost,
- toplinska otpornost itd. [2]



Slika 2 - Mogućnosti primjene sol-gel postupka [2]

Sol-gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol) i geliranje sola da formira mrežu u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina predstavlja otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice (promjera od 1nm do 1 μ m), koje su jednoliko suspendirane u tekućini. Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje želatinasti materijal krući od sola. Prekursor, (polazni materijal) za sintezu tog koloida sastoji se od metala i metalnih elemenata okruženih različitim reaktivnim ligandima (atomi vezani na centralni atom). Metalni alkoksidi (organski spojevi koji se koriste kao jake baze, a dobivaju se u reakcijama metala s alkoholom ili fenolom, gdje se na atom kisika veže metal), su najpopularniji jer brzo reagiraju s vodom. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani, kao što su tetrametoksisilan (TMOS) i tetraetoksisilan (TEOS). Ipak alkoksidi aluminijska, titana i bora također se često koriste u sol-gel postupcima, često pomiješani s tetraetoksisilanom. Osim metalnih alkoksida kao prekursori se koriste i anorganske soli ili soli organskih kiselina. Osim prekursora inicijalna otopina sastoji se od otapala i ponekad različitih aditiva. [8]



Slika 3 - Shema sol-gel procesa [2]

Za opisivanje sol-gel postupka na funkcionalnoj razini važne su tri reakcije:

- hidroliza,
- kondenzacija alkohola i
- kondenzacija vode.

Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator.

U reakcijama hidrolize, dodatkom vode, zamjenjuje se alkoksidna skupina (OR) s hidroksilnom skupinom (OH). Kondenzacije uključuje Si-OH skupinu proizvodeći vezu Si-O-Si, uz nusprodukt vodu, gdje Si metal koji sudjeluje u reakciji. Ipak, čimbenici kao što su pH vrijednost, molarni omjer H_2O/Si i katalizatori mogu pospješiti završetak hidrolize prije nego počinje kondenzacija. Kako broj Si-O-Si veza raste, individualne molekule ugrađuju se u zajednički nagomilani sloj. (koloidna otopina). Polimerizacijom se dalje čestice sola međusobno formiraju u mrežu i formira se gel. Gelnu fazu u sol-gel postupku se opisuje kao

trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje se tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija.

Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg uhvaćena hlapiva (voda, alkohol, itd.), pod utjecajem visoke temperature izlazi iz gela. Ako se sušenje odvija na zraku dobiva se porozni materijal – xerogel, a ako se gel suši na super kritičnim uvjetima dobiva se – aerogel.

Svojstva pojedinih anorganskih mreža povezana su s mnogim čimbenicima koji utječu na brzinu reakcije hidrolize i kondenzacije, kao što su pH vrijednost, temperatura i vrijeme reakcije, koncentracija reagenata, vrsta i koncentracija katalizatora, temperatura i vrijeme sazrijevanja, te sušenje.

Sol-gel postupak je efikasna metoda za proizvodnju oksidnih stakala, vlakana, prahova i sl. Postupak također osigurava mnoge mogućnosti za industrijsku primjenu kao jedna od metoda za formiranje prevlaka za različitim materijalima podloge. [2]

Tehnike prevlačenja sol-gel postupkom su:

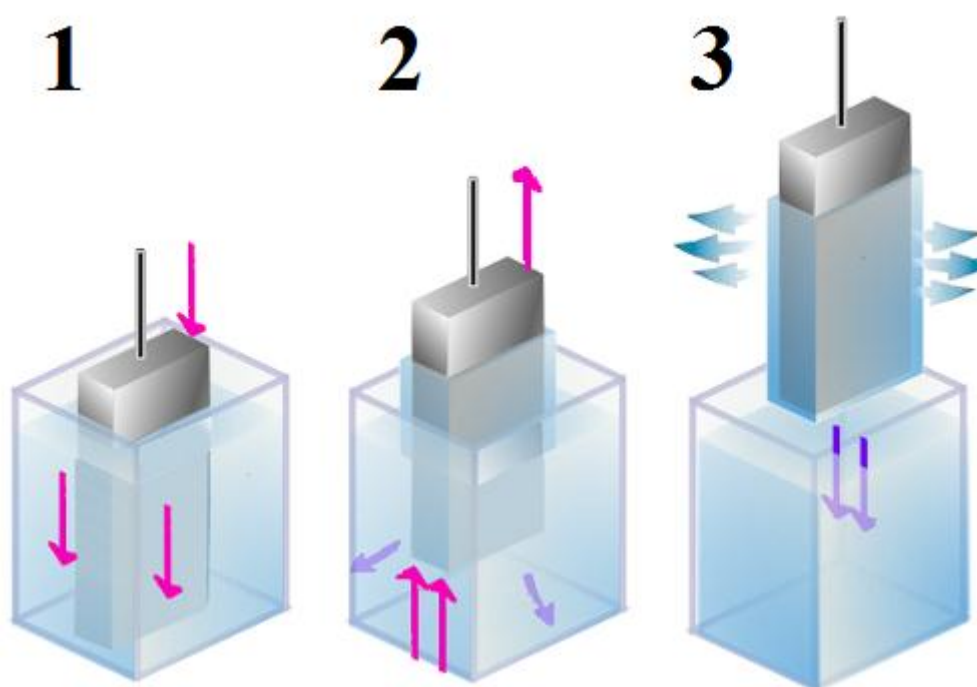
- uranjanje (“dip coating“),
- naštrecavanje (“spray coating“),
- izlivanje (“flow coating“),
- rotiranje (“spin coating“),
- kapilarno prevlačenje (“capillary coating“),
- valjanje (“roll coating“),
- tiskanje (“printing coating“) i
- kemijsko prevlačenje (“chemical coating“). [8]

3.1. Tehnika prevlačenja uranjanjem („Dip coating“)

Postupak uranjanja može biti opisan kao postupak u kojem se podloga uranja u tekućinu i nakon toga izvlači definiranom brzinom izvlačenja pri kontroliranoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Debljina prevlačenja je uglavnom određena brzinom izvlačenja, sadržajem krutine i viskoznošću tekućine.

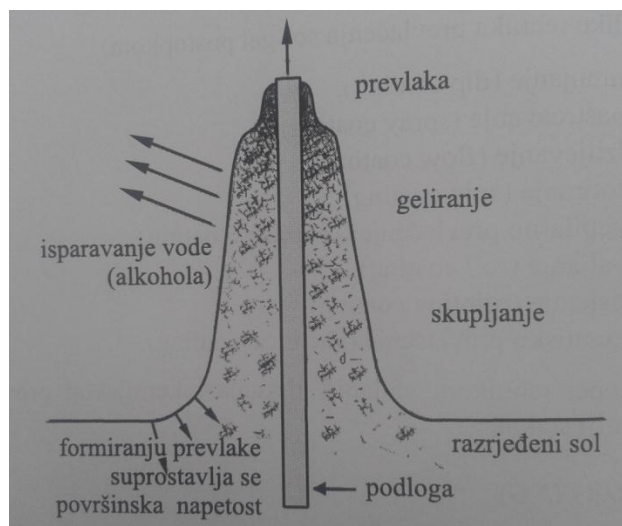
Postupak se sastoji od tri faze:

1. uranjanje podloge u otopinu prevlake,
2. formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge i
3. geliranje prevlake isparavanjem otapala.



Slika 4 - Prikaz postupka uranjanjem [9]

Ako je za prevlačenje izabran reaktivni sustav kao što je slučaj kod sol-gela koji koristi alkoksidi, važno je kontroliranje atmosfere. Isparavanje otapala i daljnja destabilizacija sola isparavanjem otapala, dovodi do faze geliranja i formiranja tanke prevlake, kao što je prikazano na slici 5.



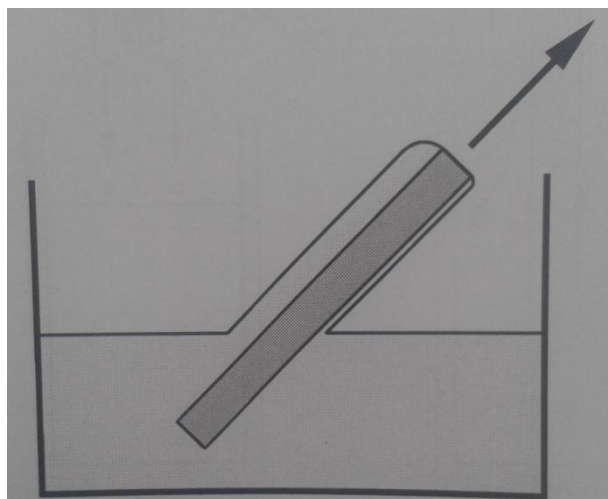
Slika 5 - Proces geliranja proveden isparavanjem otapala i naknadnom destabilizacijom sola [8]

U pravilu, sol čestice se stabiliziraju površinskom napetošću slijedeći Stern-ova energetska razmatranja. Prema toj teoriji proces geliranja može se objasniti pristupanjem nabijenih čestica na udaljenost ispod potencijala odbijanja. Tada se odbijanje mijenja u privlačenje što dovodi do vrlo lakog geliranja. Dobiveni gel tada mora biti zgusnut toplinskim putem, a temperatura zgušnjavanja ovisi o sastavu.

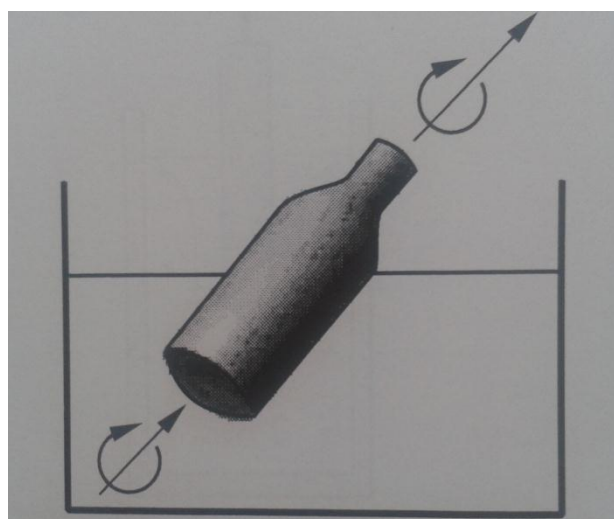
U zadnje vrijeme pojavljuju se nove modifikacije postupka uranjanja:

- uranjanje pod kutem („angle dependent dip coating“) – slika 6
- uranjanje i okretanje („dip coating and revolving“) – slika 7

Kod postupka uranjanjem pod kutem debljina prevlake ovisi o kutu između podloge i površine tekućine. Različite debljine prevlaka mogu biti dobivene na gornjoj i donjoj strani podloge. Na taj način može se reducirati broj slijeva a da se postignu slična svojstva kao što bi se dobila jednim slojem iste debljine.



Slika 6 - Pojednostavljeni prikaz postupka uranjanja pod kutem [8]



Slika 7 - Pojednostavljeni prikaz okretanja [8]

Za zakrivljene površine razvijena je modifikacija postupka uranjanja koja se naziva postupkom uranjanja i okretanja. Modifikacije postupka uranjanja koriste se za prevlačenje vlakana u industriji optičkih vlakana, gdje se vlakna provlače kroz tekućinu prevlake (uglavnom polimeri) za zaštitu površine od mehaničkih oštećenja. [8]

4. VRSTE KERAMIČKIH PREVLAKA I NIHOVA PRIMJENA

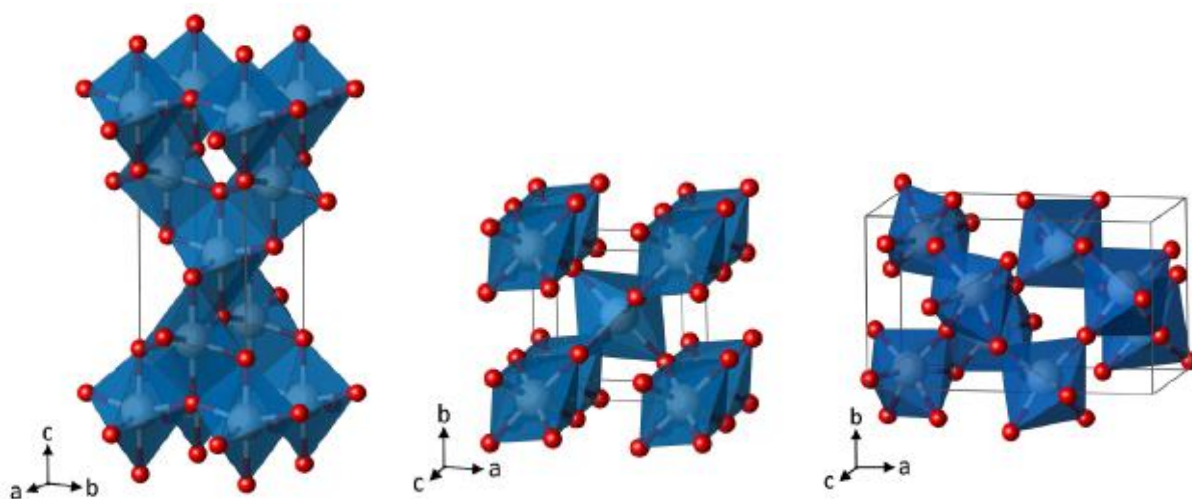
U zadnje vrijeme prevlake ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 , i $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ koriste se za sprječavanje kemijske korozije i plinske oksidacije. Među tim prevlakama ZrO_2 je posebno djelotvorna.

4.1. Općenito o TiO_2

Titanov dioksid može se pojaviti u tri kristalna oblika:

- anatas („anatase“),
- rutil („rutile“) i
- brukit („brookite“).

Najčešći prirodni oblik titanovog dioksida je rutil, a u praksi zbog bolje postojanosti se koriste anatas i rutil.



Slika 8 - Kristalna struktura anatas, rutila i brukita [10]

Tanke prevlake titanovog dioksida zanimljive su zbog svojih dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na oksidaciju i trošenje, visok indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva

Zbog navedenih svojstava nalaze primjenu u izradi solarnih ćelija, kao fotokatalizatori, za zaštitu od korozije i kemijske oksidacije, u optici, elektronici, senzoricima i sl. [11]

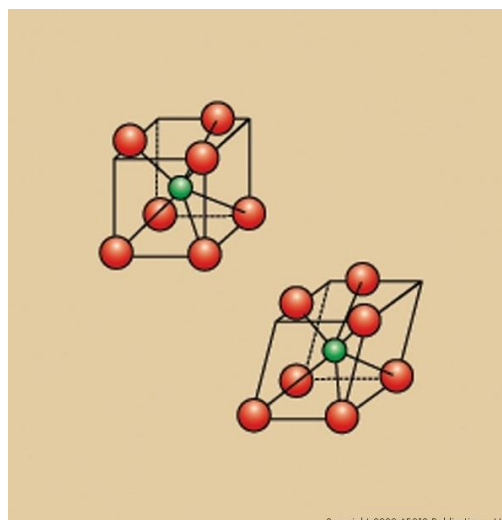


Slika 9 - Fotografije polimorfnih modifikacija TiO₂ - anatase, rutil i brukit [12,13,14]

4.2. Općenito o ZrO₂

Cirkonijev dioksid (češćeg naziva cirkonijev oksid) može se pojaviti u tri kristalna oblika:

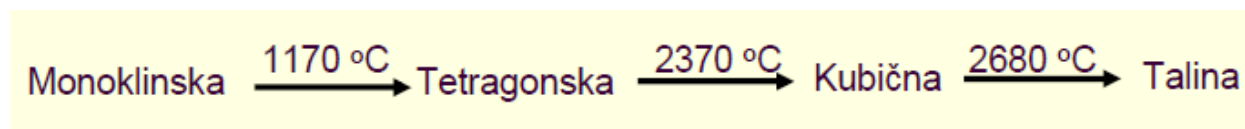
- monoklinskom,
- tetragonskom i
- kubičnom.



Slika 10 - Molekularne konfiguracije tetragonalne i monoklinske faze cirkonijevog dioksida [15]

Vrsta kristalnog oblika ovisi o temperaturi. Na sobnoj temperaturi ZrO_2 postoji samo u monoklinskom obliku. Ova faza je stabilna do temperature od 1170°C kada prelazi u tetragonski, (djelomično stabilan oblik), a iznad 2370°C prelazi u kubnu fazu. [15]

Displazivne transformacije ZrO_2 , grijanjem pri tlaku od 1 bar, ZrO_2 prolazi kroz sljedeće transformacije:



Slika 11 - Transformacija ZrO_2 ovisnoj o temperaturi

U posljednje vrijeme cirkonijev oksid ima sve veće značenje i to zbog:

- velike savojne i vlačne čvrstoće,
- relativno velike lomne žilavosti,
- dobre otpornosti na trošenje i koroziju,
- relativno niske toplinske vodljivosti,
- toplinske rastezljivosti slične sivim ljevovima,
- modula elastičnosti slične veličine kao i modul elastičnosti čelika,
- vodljivosti kisikovih iona,
- vrlo dobrih triboloških svojstava (prikladno za klizne parove). [16]

Primjena ove vrste prevlaka znatno je šira u elektrotehnici i za glazure nego za dijelove konstrukcija strojeva i uređaja.

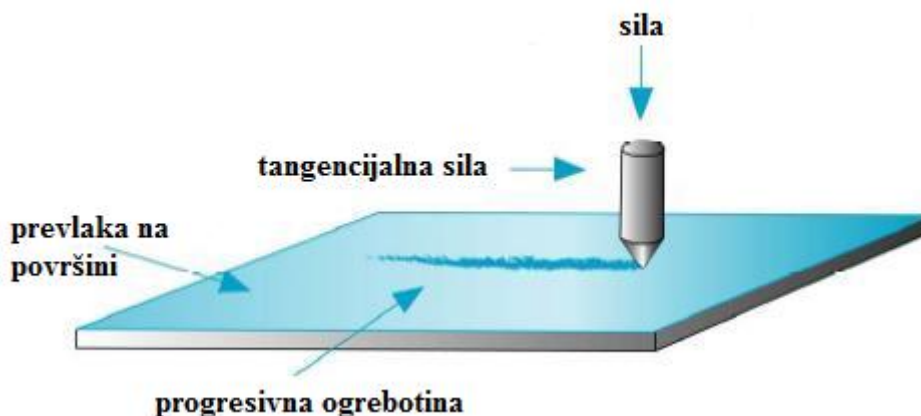
Primjeri primjene:

- ventili motora, blok motora od sivog lijeva, osovinice,
- košuljice cilindara,
- mjerni alati i ventili uređaja koji rade u agresivnoj okolini,
- obloge mlinova i kugle za mljevenje u industriji papira i kemijskoj industriji,
- alati za izvlačenje žice (matrice su i do pet puta trajnije od onih iz tvrdih metala, a brzina izvlačenja se može udvostručiti),
- senzori u kisikovim sondama,
- peći za toplinsku obradu i kontrola gorive smjese u benzinskim motorima itd. [17]

5. POSTUPCI ISPITIVANJA PRIONJIVOSTI

5.1. Metoda brazdanja („Scratch test“)

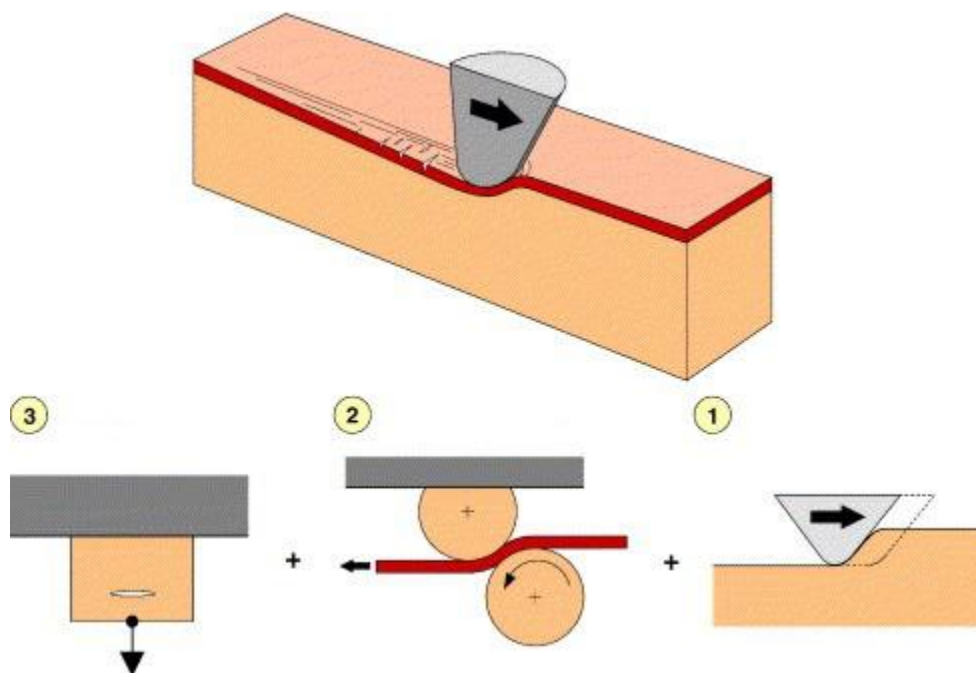
Metoda brazdanja je metoda koja se najčešće koristi za procjenu prionjivosti prevlaka i pruža kvalitativne informacije o čvrstoći veze između prevlake i podloge ili podloge i podloge, te djelomično i uvid u otpornost tribosustava na abraziju.



Slika 12 – Pojednostavljeni prikaz testa brazdanjem [18]

Test se provodi povlačenjem dijamantnog Rockwell C penetratora po površini uzorka silom koja kontinuirano raste. Ukoliko se pri tome uzorak pomiče konstantnom brzinom, naprezanje na mjestu dodira penetratora i površine uzrokuje istiskivanje materijala, te ljuštenje ili pucanje prevlake. Normalna sila kod koje se pojavi prvo oštećenje prevlake naziva se kritična sila i označava se LC, N. Test je primjenjiv za prevlake debljine od 0,1 do 20 μm , te zbog toga pokriva široko područje primjene.

Ponašanje materijala tijekom ispitivanja podijeljeno je u tri nezavisne faze kako bi se prikazao utjecaj dodira i mehanizmi deformacije, kao što je prikazano na slici



Slika 13 - Shematski prikaz penetratora „scratch“ testera duž prevučenog uzorka [16]

Faza jedan, na početku testa, je utiskivanje (brazdanje) penetratora u materijal podloge. Materijal podloge se elastično i plastično deformira i oblikuje se žlijeb (trag).

Faza dva prikazuje savijanje i povlačenje slobodne prevlake kao ploče između valjaka (nema trenja) i nepomičnog stošca. Gornja površina prevlake u dodiru je s prednjim dijelom penetratora i sila potrebna za povlačenje prevlake jednaka je sili trenja između prevlake i penetratora.

Faza tri pokazuje povlačenje prevlake u jednoj točki na površini, dok je drugi kraj učvršćen kao slobodna tanka ploča. Povećanje sile povlačenja rezultira pucanjem na mjestu najvećeg vlačnog naprezanja. Naravno, u stvarnosti prevlaka je čvrsto priljubljena uz podlogu.

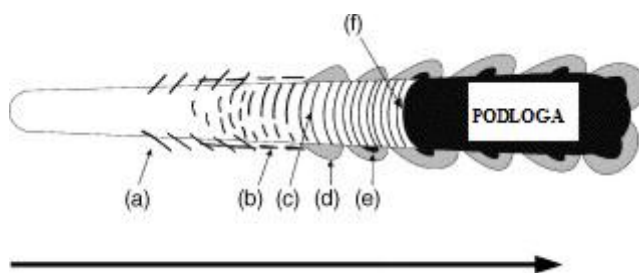
Naprezanja na površini prevlake rezultat su sljedeća četiri čimbenika:

1. Sila trenja. Između vrha penetratora i površine prevlake sila trenja uzrokuje tlačna naprezanja od sila potiskivanja ispred vrha penetratora i vlačna naprezanja od sila povlačenja iza vrha penetratora.
2. Geometrija. Elastične i plastične deformacije su u obliku sferičnog otiska, žlijeba traga i torusa. Oni se rezultiraju savijanjem prevlake a naprezanja su i vlačna i tlačna.

3. Glavnina plastične deformacije. Kretanje penetratora po podlozi uzrokuje plastičnu deformaciju koja dostiže najveću vrijednost pod kutom 45° od ravnine simetrije prevlake.
4. Zaostala naprezanja. Uobičajeno je da tanke keramičke prevlake, ovisno o postupku nanošenja, posjeduju vrlo značajna tlačna zaostala naprezanja.

Kretanje dijamantnog penetratora kontinuirano rastućom normalnom silom po površini uzrok je naprezanjima koja uzrokuju pukotine i istiskivanje materijala. Pojava pukotina u tragu (žlijebu) prilikom ispitivanja prema prikazana je na slici 14. i dijele se na:

- (a) pukotine pod kutom („*angular cracks*“),
- (b) pukotine paralelne s tragom („*parallel cracks*“),
- (c) poprečne pukotine („*transverse semi-circular cracks*“),
- (d) odvajanje prevlake („*coating chipping*“),
- (e) djelomično odlomljena prevlaka („*coating spalling*“),
- (f) potpuno odlomljena prevlaka („*coating breakthrough*“). [16]



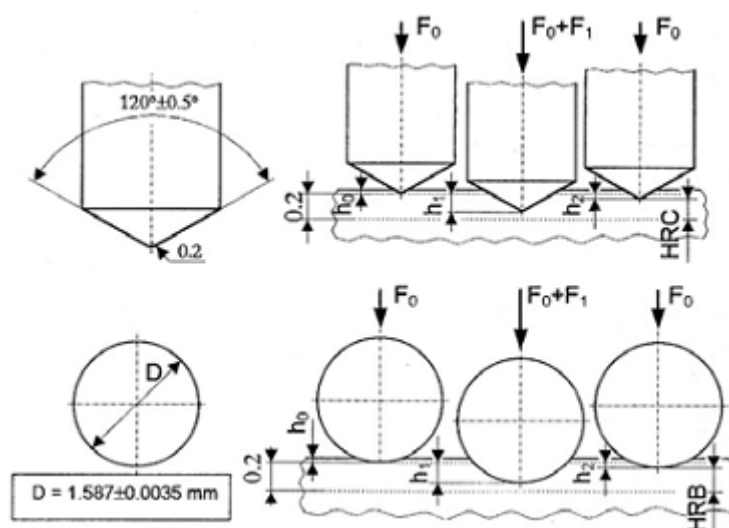
Slika 14 - Podjela pukotina u tragu brazdanja [16]

Pojave ovih pukotina javljaju se pri određenim kritičnim silama te se iznos kritične sile najčešće određuje pomoću analize mikroskopom. Ukoliko je poznata početna sila, prirast sile N/s, te brzina pomicanja uzorka, jednostavnim mjerenjima dimenzija moguće je odrediti udaljenost na kojem je nastalo prvo oštećenje, a time i izračunati pripadajuću silu. Da bi se oštećenja lakše prepoznala, izrađeni su atlas s fotografijama i oblicima oštećenja prevlake koje se mogu pojaviti kao posljedica testa. [16]

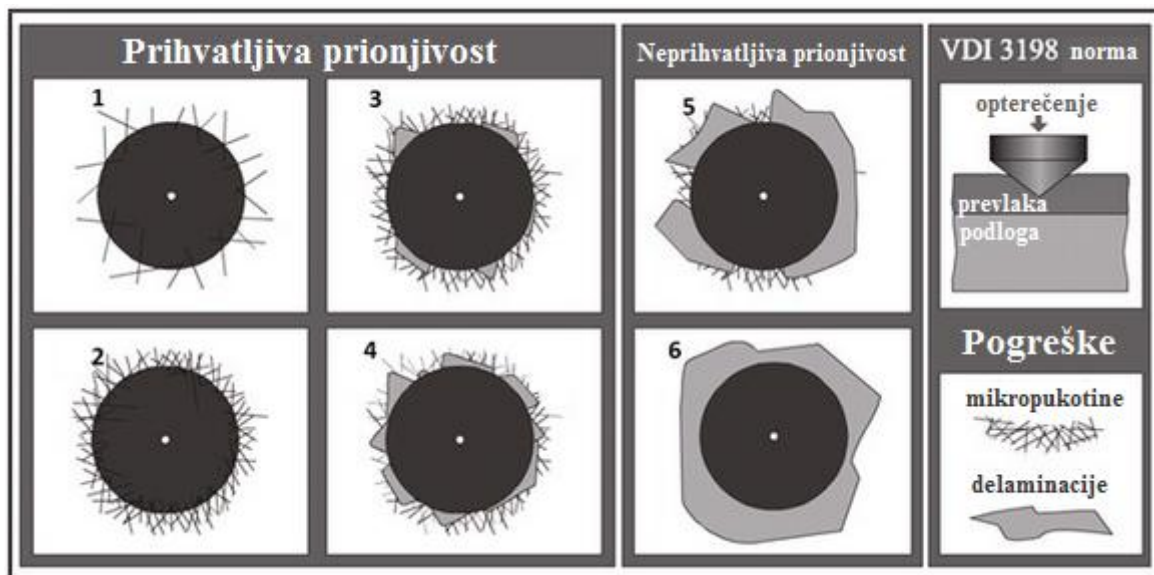
5.2. Rockwell-ova metoda utiskivanja penetratora

Osim ispitivanja tvrdoće Rockwellovom metodom može se mjeriti (odrediti) i prionjivost tankih tvrdih prevlaka. U metal (po ovoj metodi se mjeri tvrdoća samo metalnih materijala) se utiskuje dijamantni stožac (engl. "cone" - HRC metoda) ili kuglica od kaljenog čelika (engl. "ball" - HRB metoda).

Penetrator je dijamantni stožac s vršnim kutem od 120° . [19] Prednost ovog testa je njegova jednostavnost no ima i svoje mane, kao što su nedostaci informacija o kvantiteti koje se temelje na subjektivnoj procjeni ispitivača. Kao što je prikazano na slici 15 (gore), ovaj test uključuje Rockwell ispitivanje tvrdoće koji ima konusni penetrator s dijamantnim vrhom. Uslijed opterećenja penetrator prolazi kroz prevlaku i uzrokuje plastičnu deformaciju na podlozi (osnovnom materijalu). Pukotina se proučava pomoći mikroskopa te se klasificira prionjivost prevlake (prema VDI 3198 normi) u 6 razreda.[20]



Slika 15 - Shematski prikaz mjerenja tvrdoće (utiskivanja penetratora) po HRC i HRB metodi [19]



Slika 16 - Procjena prionjivosti prevlake izmjerene HRC metodom [20]

Na slici 16 vidimo prikaz četiri primjera dobre prionjivosti (od 1 do 4) i dva loše (5 i 6). Razlika između dobre i loše prionjivosti je u količini delaminacije (ljuštenja).

6. EXPERIMENTALNI DIO

6.1. Priprema podloge (uzoraka)

Kao podloga za nanošenje sol-gel prevlaka korišten je nehrđajući čelik čiji je kemijski sastav određen na uređaju za optičku emisijsku spektrometriju s tinjajućim izbojem GDOES na uređaju GDS 850A, Leco. Rezultati kemijske analize prikazani su u tablici 1. Prema utvrđenom sastavu, čelik odgovara oznaci X5 CrNi 18-10 (AISI 304).

Tablica 1. Kemijski sastav nehrđajućeg čelika oznake X5 CrNi 18-10 iskazan u masenim udjelima

w, %									
C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	P	S	Fe
0,06	1,18	0,38	17,9	7,76	0,16	0,32	0,037	0,006	ostatak

U ispitivanju je korišteno šest uzoraka od nehrđajućeg čelika raznih dimenzija. Svaki uzorak je prije nanošenja sol-gel prevlaka mehanički brušen brusnim papirima od silicijevog karbida (SiC) različitih granulacija (od 180 do 1000 μm) te poliran dijamantnom pastom (3 μm i 0.25 μm).

Postupak brušenja je najagresivniji postupak odnošenja materijala kojim uklanjamo slojeve prljavštine, adsorbiranih plinova, oksida te plastično deformirane slojeve koji bi mogli onemogućiti ravnomjerno nanošenje i prijanjanje sol-gel prevlaka na površinu uzoraka. Prvo se koriste brusni papiri manje granulacije za grubo brušenje, a zatim brusni papiri veće granulacije za finije brušenje. Korištenjem svakog slijedećeg brusnog papira uzorak je ispran mlazom vode te zakrenut za 90° s ciljem uklanjanja tragova prethodnog brušenja.

Poliranje je finiji postupak odnošenja materijala kojim se postiže sjajna, glatka površina, koja omogućuje uočavanje pukotina, poroziteta i nemetalnih uključaka. Za razliku od brušenja, kod poliranja su abrazivne čestice slobodne te se dodaju na podlogu/tkaninu u obliku paste. Poliranje je izvedeno strojno u dva koraka nakon čega se dobila dovoljno glatka površina za nanošenje tankih nanostrukturiranih keramičkih prevlaka.

Završni stadij pripreme uzoraka je čišćenje u ultrazvučnoj kupelji u acetonu te sušenje u sušioniku.

Na slici 17 su prikazanu uzorci na kojima su na dva uzorka nanoseni slojevi titanovog dioksida (TiO_2), na dva slojevi cirkonijskog dioksida (ZrO_2) i na dva kombinacija titanovog dioksida i cirkonijskog dioksida ($\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$).



Slika 17 - Uzorci od nehrđajućeg čelika

6.2. Priprema sola

6.2.1. Priprema TiO_2 sola

Za pripremu TiO_2 sola korišteni su reagensi navedeni u tablici 2.

Tablica 2. Reagensi korišteni za pripremu TiO_2 sola

Reagens	Kemijska formula	M_r	ρ , kg/L	w, %
Titanov izopropoksid	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,25	0,96	87,0
i-propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,1	0,785	99,8
Nitratna kiselina	HNO_3	63,01	1,4	65,0
Acetilacetona	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,12	0,973	98,0

Za ispitivanje je pripremljen sol sljedećih vrijednosti komponenata:

- prekursor: 15 ml titanovog izopropoksida
- otapalo: 132 ml i-propanola
- katalizator: 6 ml nitratne kiseline HNO_3
- za peptizaciju: 3,3 ml acetilacetona

Navedeni reagensi se homogeniziraju miješanjem na magnetnoj miješalici pri sobnoj temperaturi u trajanju od 6h. Nakon homogenizacije je dobivena smjesa ostavljena 24h na postupku starenja.

6.2.2. Priprema ZrO_2 sola

Za pripremu ZrO_2 sola korišteni su reagensi navedeni u tablici 3.

Tablica 3. Reagensi korišteni za pripremu ZrO_2 sola

Reagens	Kemijska formula	M_r	ρ , kg/L	w, %
Cirkonijev butoksid	$C_{16}H_{36}O_4Zr$	383,68	1,05	80,0
Etanol/Propanol	C_2H_5OH/C_3H_7OH	46,07/60,1	0,789/0,785	99,8
Nitratna kiselina	HNO_3	63,01	1,4	65,0
Itrijacetat hidrat	$C_6H_{11}O_7Y$	266,04	-	-
Acetilaceton	$C_5H_8O_2$	100,12	0,975	98,0

Za pripravu sola korištene su sljedeće komponente:

- prekursor: 9,0 mL cirkonijevog butoksida
- otapalo: 58,0 mL etanola/propanola
- katalizator: 1,8 mL 0,05 M HNO_3
- 0,1500 g itrijacetata hidrata
- za peptizaciju: 1,4 mL acetilacetona

Navedeni reagensi su se također homogenizirali miješanjem na magnetnoj miješalici pri sobnoj temperaturi u trajanju od 6h. Nakon homogenizacije je dobivena smjesa ostavljena 24h na postupku starenja.

6.2.3. Priprema $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ sola

Za pripremu $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ sola korišteni su reagensi navedeni u tablici 4.

Tablica 4. Reagensi korišteni za pripremu $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ sola

Reagens	Kemijska formula	M_r	ρ , kg/L	w, %
Cirkonijev butoksid	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$	383,68	1,05	80,0
Titanov izopropoksid	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,25	0,96	87,0
<i>i</i> -propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,1	0,785	99,8
Nitratna kiselina	HNO_3	63,01	1,4	65,0
Acetilaceton	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	100,12	0,975	98,0

Za pripravu sola korištene su sljedeće komponente:

- prekursor prvi: 0,43 mL cirkonijevog butoksida
- prekursor drugi: 5 mL titanovog izopropoksida
- otapalo: 40 mL *i*-propanola
- katalizator: 0,7 mL 0,05 M HNO_3
- za peptizaciju: 1,3 mL acetilacetona

Navedeni reagensi homogeniziraju se miješanjem na magnetnoj miješalici pri sobnoj temperaturi u trajanju od tri sata.

6.3. Postupak nanošenja sol-gel prevlaka

6.3.1. Postupak nanošenja TiO_2 sol-gel prevlaka

Nanošenje sol-gel TiO_2 prevlaka odvija se postupkom uranjanja u sol, na prethodno izrezane, izbrušene, ispolirane i dobro očišćene podloge uzoraka od nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 (AISI 304). Prevlake su uranjane brzinom 100mm/min te nakon uranjanja držani su u solu 3 minute kako bi se omogućilo kvašenje podloge. Brzina izranjanja je bila jednaka kao i brzina uranjanja. Nakon svakog od tri postupka uranjanja, držanja i izranjanja, uzorci su sušeni na zraku u trajanju od 1h te nakon toga su sušeni u sušioniku na 100 °C u trajanju od 1h. Postupak uranjanja, držanja i izranjanja ponavljan je tri puta da bi povećali debljinu sloja.

Tablica 5. Uzorci TiO_2 , temperatura ugrijavanja i temperatura kalciniranja

Uzorak	Temperatura ugrijavanja, °C/min	Temperatura kalciniranja, °C
TiO_2 2 D	2	500
TiO_2 4 D	2	400

6.3.2. Postupak nanošenja ZrO_2 sol-gel prevlaka

Nanošenje sol-gel ZrO_2 prevlaka odvija se postupkom uranjanja u sol, na prethodno izrezane, izbrušene, ispolirane i dobro očišćene podloge uzoraka od nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 (AISI 304). Prevlake su uranjane brzinom 100mm/min te nakon uranjanja držani su u solu 3 minute kako bi se omogućilo kvašenje podloge. Brzina izranjanja je bila jednaka kao i brzina uranjanja. Nakon svakog od tri postupka uranjanja, držanja i izranjanja, uzorci su sušeni na zraku u trajanju od 30 min te nakon toga su sušeni u sušioniku na 100 °C u trajanju od 1h. Postupak uranjanja, držanja i izranjanja ponavljan je tri puta da bi povećali debljinu sloja.

Tablica 6. Uzorci ZrO_2 , temperatura ugrijavanja, temperatura kalciniranja i držanje na temperaturi kalciniranja

Uzorak	Temperatura ugrijavanja, °C/min	Temperatura kalciniranja, °C	Držanje na temperaturi kalciniranja, h
ZrO_2 3 D	5	600	1
ZrO_2 2 C	5	400	1

Nakon kalciniranja uzorci su hlađeni u peći.

6.3.3. Postupak nanošenja TiO_2 - ZrO_2 sol-gel prevlaka

Nanošenje sol-gel TiO_2 - ZrO_2 prevlaka odvija se postupkom uranjanja u sol, na prethodno izrezane, izbrušene, ispolirane i dobro očišćene podloge uzoraka od nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 (AISI 304). Prevlake su uranjane brzinom 100mm/min te nakon uranjanja držani su u solu 3 minute kako bi se omogućilo kvašenje podloge. Brzina izranjanja je bila jednaka kao i brzina uranjanja. Nakon svakog od tri postupka uranjanja, držanja i izranjanja, uzorci su sušeni na zraku u trajanju od 30 min te nakon toga su sušeni u sušioniku na 100 °C u trajanju od 1h. Postupak uranjanja, držanja i izranjanja ponavljan je tri puta da bi povećali debljinu sloja.

Tablica 7. Uzorci TiO_2 - ZrO_2 i temperatura kalciniranja

Uzorak	Temperatura kalciniranja, °C
TiO_2 - ZrO_2 1 A	500
TiO_2 - ZrO_2 2 B	500

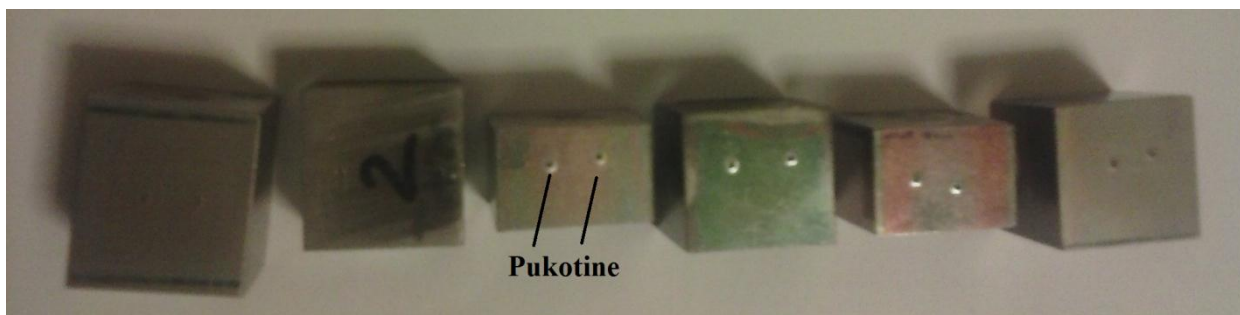
Uzorak TiO_2 - ZrO_2 1 A je kalciniran tri puta na temperaturi 500°C a uzorak TiO_2 - ZrO_2 2 B je kalciniran samo jednom na kraju na 500°C.

7. ISPITIVANJE PRIONJIVOSTI TANKIH KERAMIČKIH PREVLAKA ROCKWELL C METODOM

Nakon nanošenja sol-gel prevlaka ispitali smo njihovu prionjivost Rockwell C metodom. Ispitivanje smo izvršili slijedećim koracima:

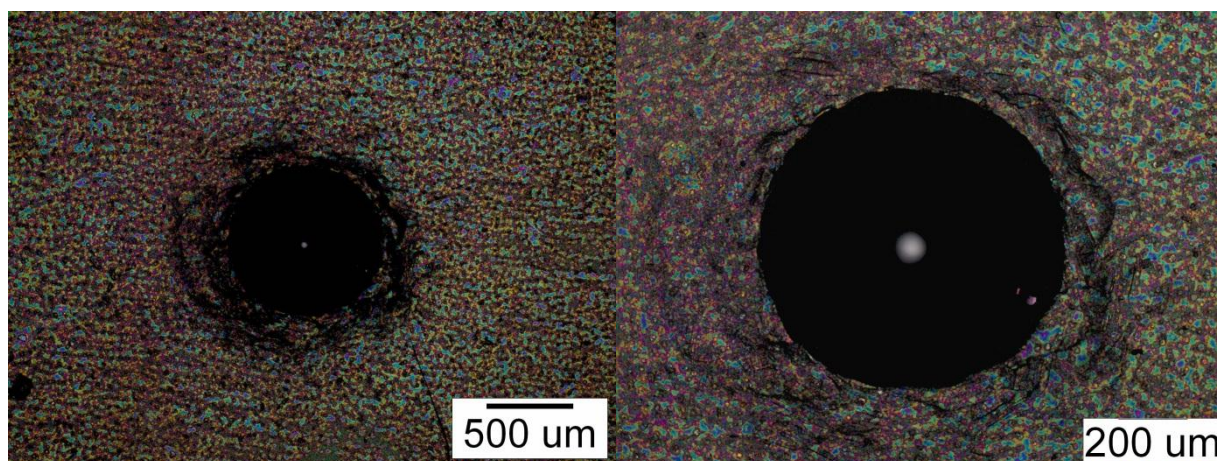
- postavljanje uzorka na postolje,
- okretanje vretena do kontakta penetratora i uzorka,
- spuštanje poluge - nanošenje opterećenja,
- držanje 10 sekundi i
- podizanje poluge – rasterećenje.

Nakon što smo napravili pukotine u svakom od uzoraka, fotografirali smo ih svjetlosnim mikroskopom Olympus GX-51 pomoću kojeg će se klasificirati prionjivost prevlake.

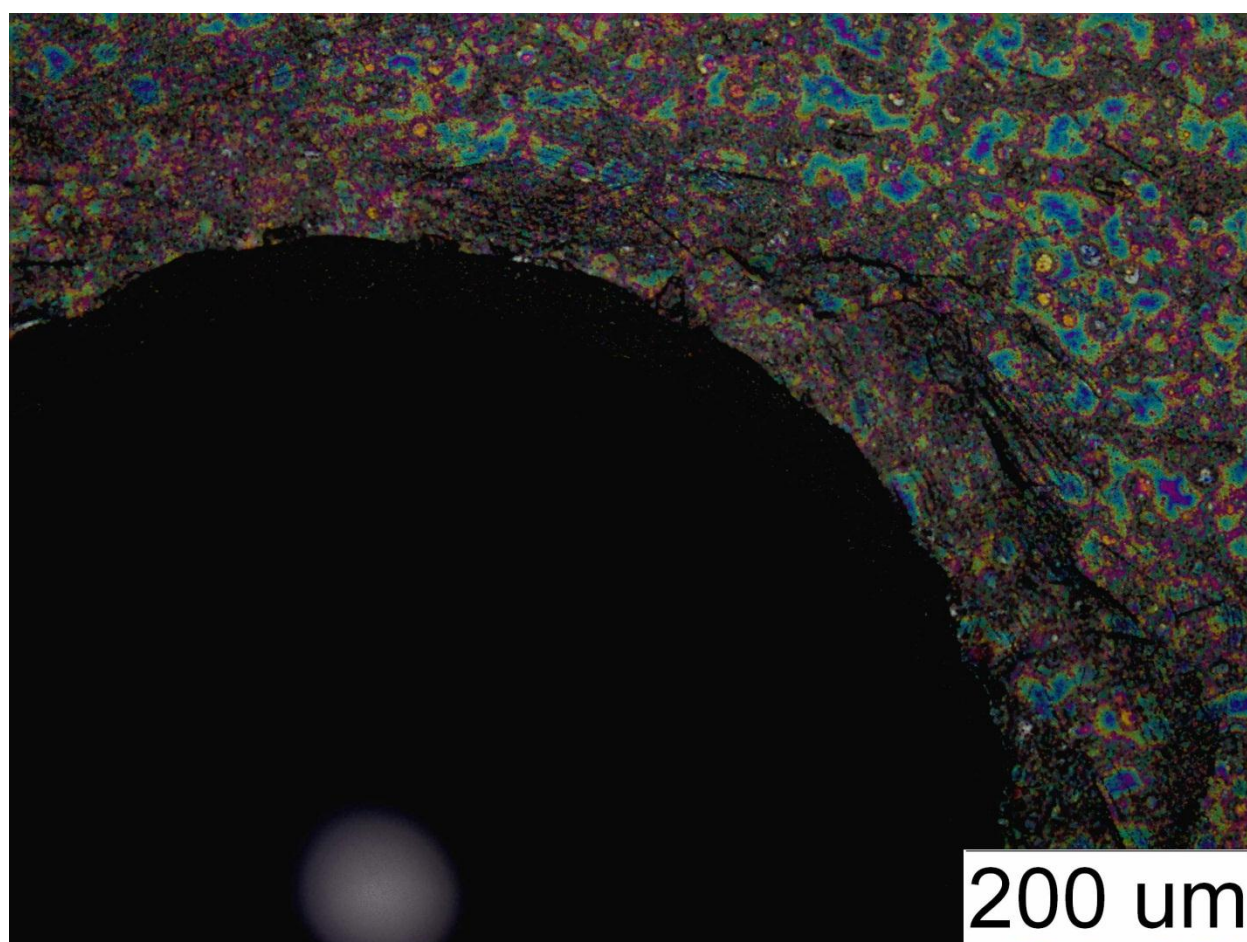


Slika 18 - Pukotine na uzorcima

7.1. Rezultati prionjivosti uzorka TiO_2 2 D



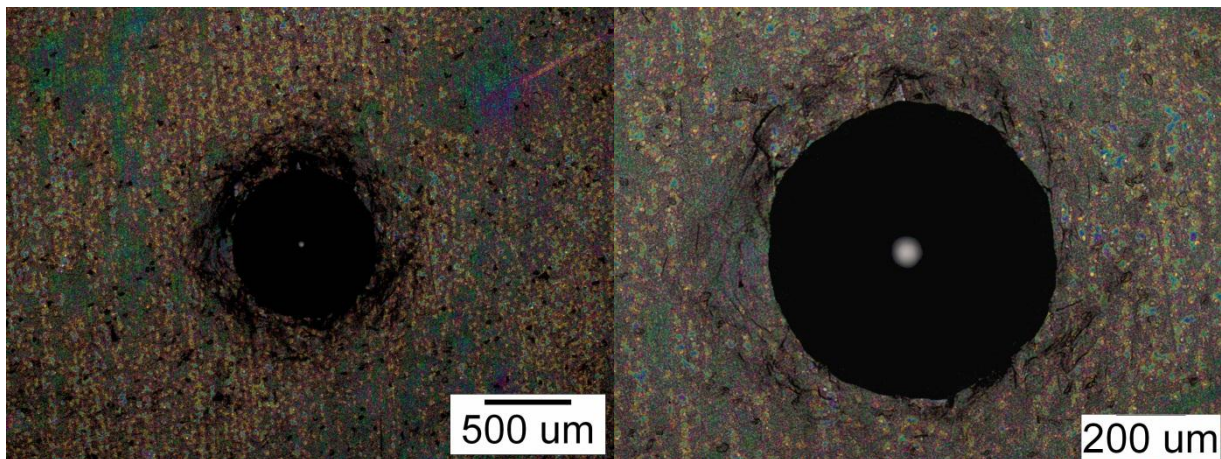
Slika 19 - Površina uzorka TiO_2 2 D (povećanje lijevo 50x i desno 100x)



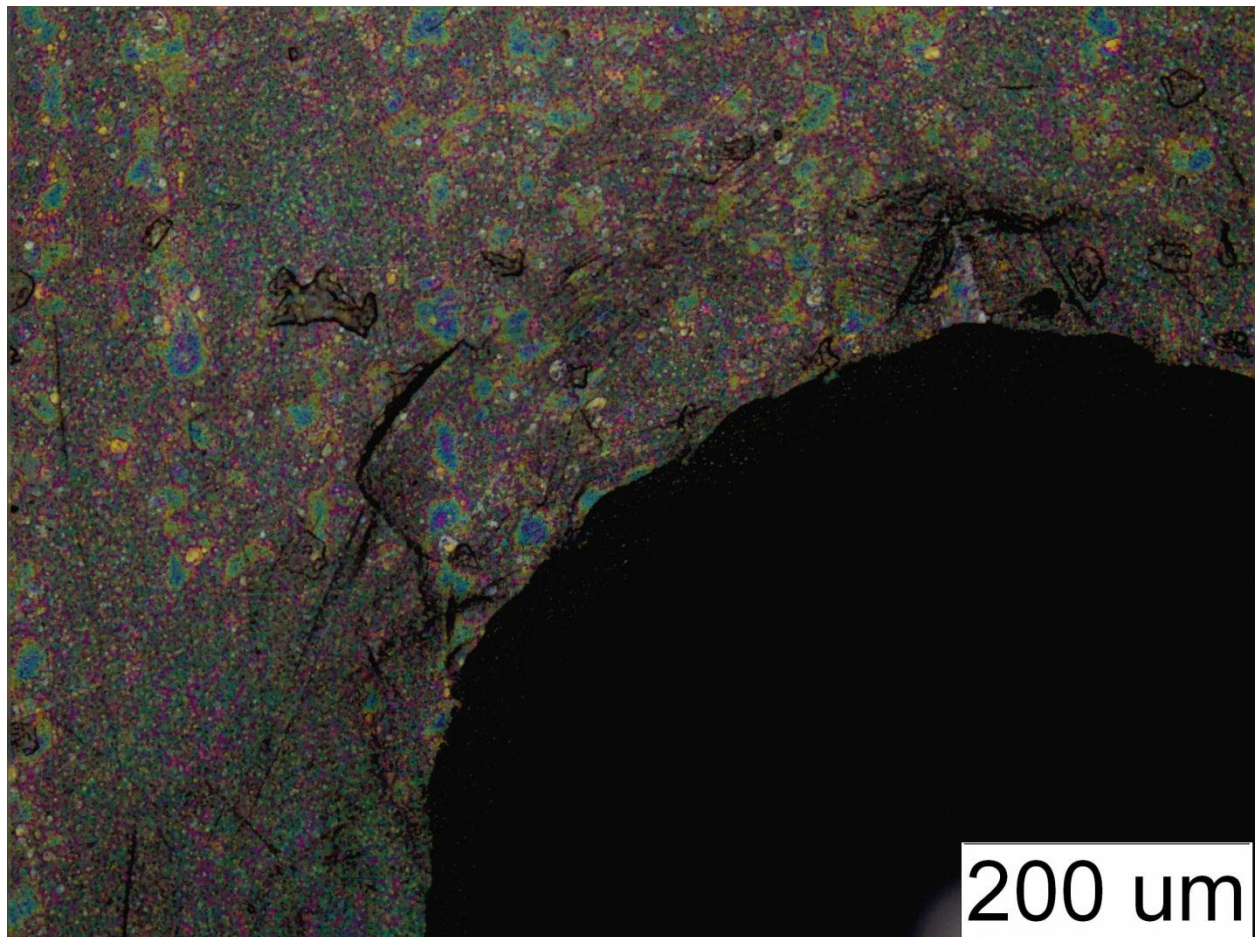
Slika 20 - Površina uzorka TiO_2 2 D (povećanje 200x)

Na površini uzorka TiO_2 2 D vidimo kompaktnost i jednoličnost prevlake čak i oko same pukotine. Mikropukotina ima jako malo samo uz pukotinu uzrokovanu penetratorom, bez delaminacija, te je zato ovaj uzorak smješten u 1. razred po normi VDI 3198.

7.2. Rezultati prionjivosti uzorka TiO_2 4 D



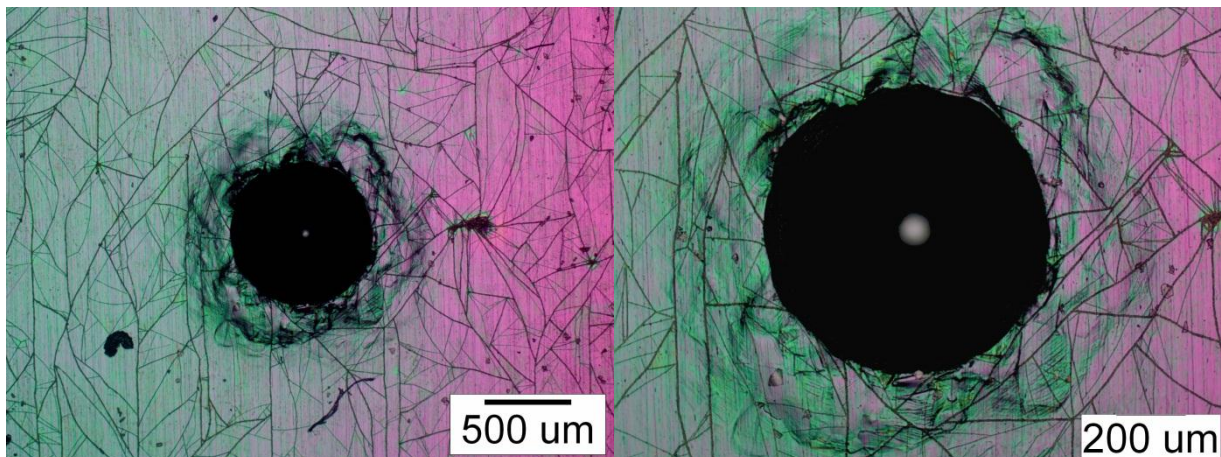
Slika 21 - Površina uzorka TiO_2 4 D (povećanje lijevo 50x i desno 100x)



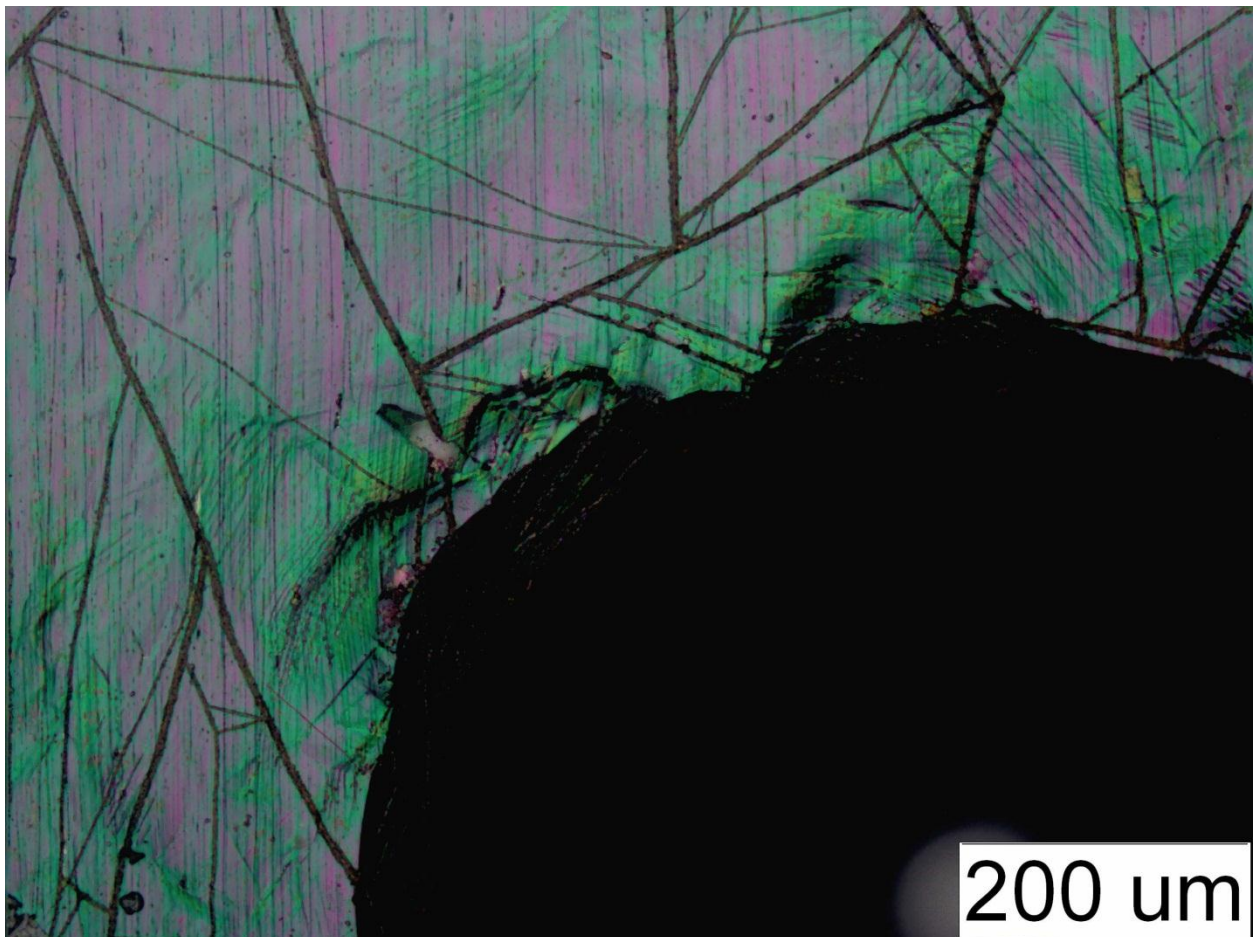
Slika 22 - Površina uzorka TiO₂ 4 D (povećanje 200x)

Na površini uzorka TiO₂ 4 D vidimo također kompaktnost i jednoličnost prevlake i oko same pukotine. Mikropukotina ima jako malo samo uz pukotinu uzrokovanu penetratorom, bez delaminacija, te je zato i ovaj uzorak smješten u 1. razred po normi VDI 3198.

7.3. Rezultati prionjivosti uzorka ZrO_2 2 C



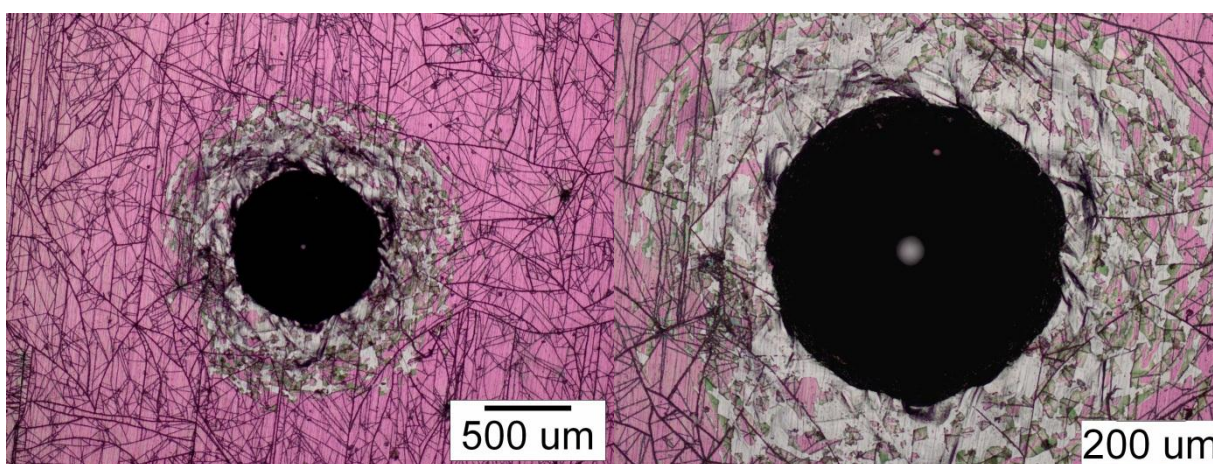
Slika 23 - Površina uzorka ZrO_2 2 C (povećanje lijevo 50x i desno 100x)



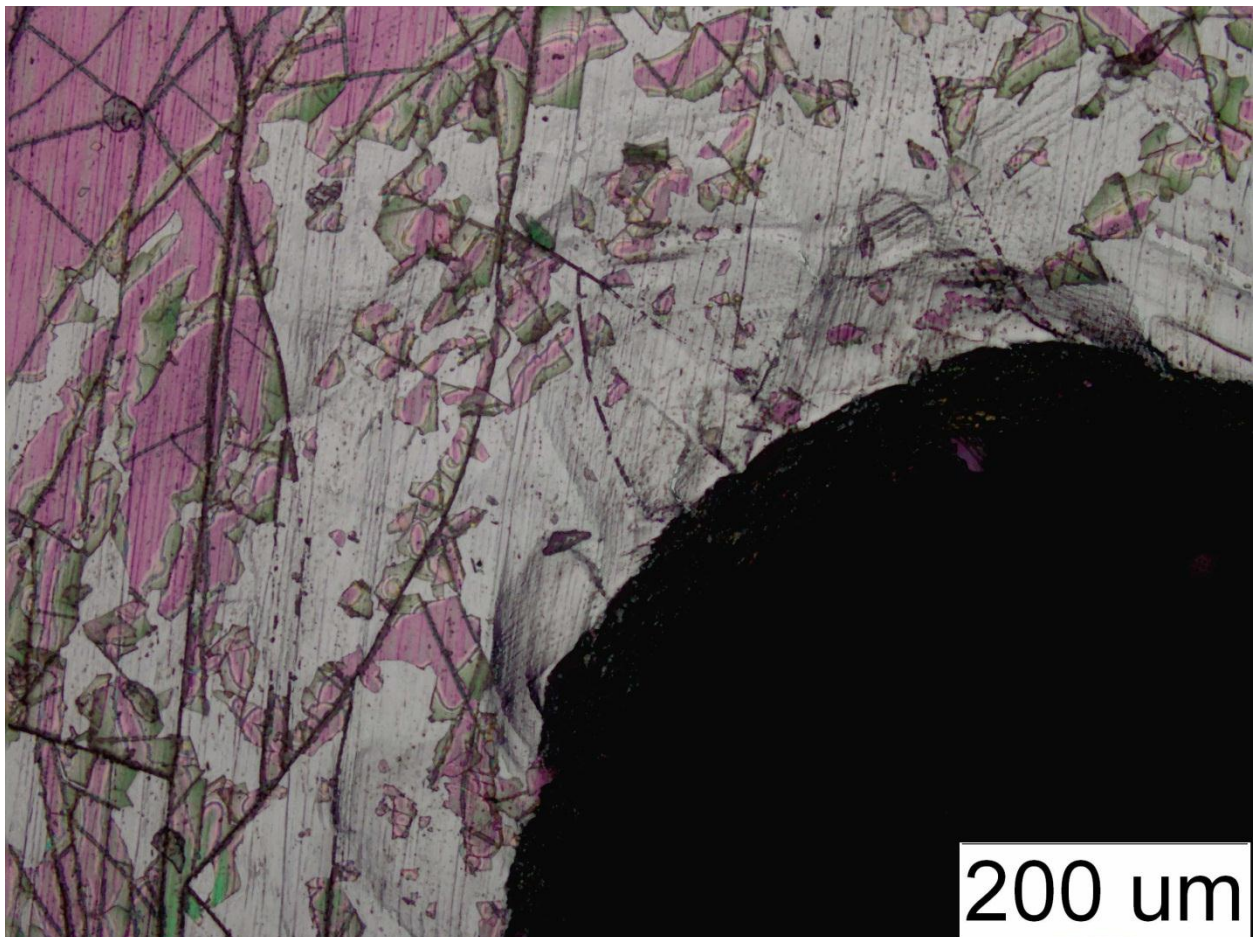
Slika 24 - Površina uzorka ZrO_2 2 C (povećanje 200x)

Na površini uzorka ZrO_2 2 C vidimo kompaktnost i jednoličnost prevlake oko same pukotine. Mikropukotina ima malo više nego kod uzoraka prevučenim TiO_2 te nisu samo oko pukotine već po cijeloj površini uzorka. Međutim, vidljive pukotine po cijeloj površini uzorka nisu nastale uslijed penetracije Rockwell penetratora nego su postojale i prije. Nastale su tijekom postupka kalciniranja. Uzorak nema delaminacija, te je zato ovaj uzorak smješten u 1. razred po normi VDI 3198.

7.4. Rezultati prionjivosti uzorka ZrO_2 3 D



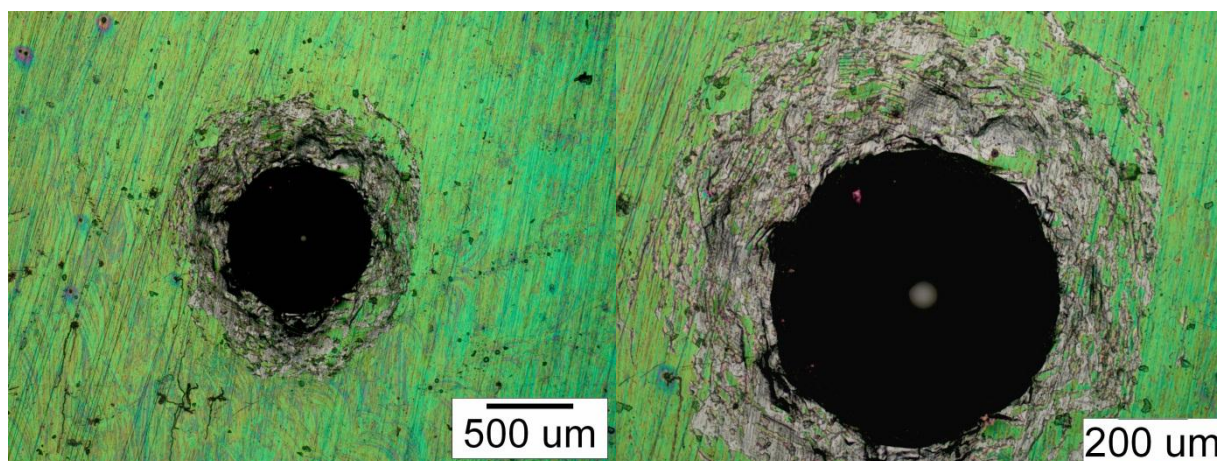
Slika 25 - Površina uzorka ZrO_2 3 D (povećanje lijevo 50x i desno 100x)



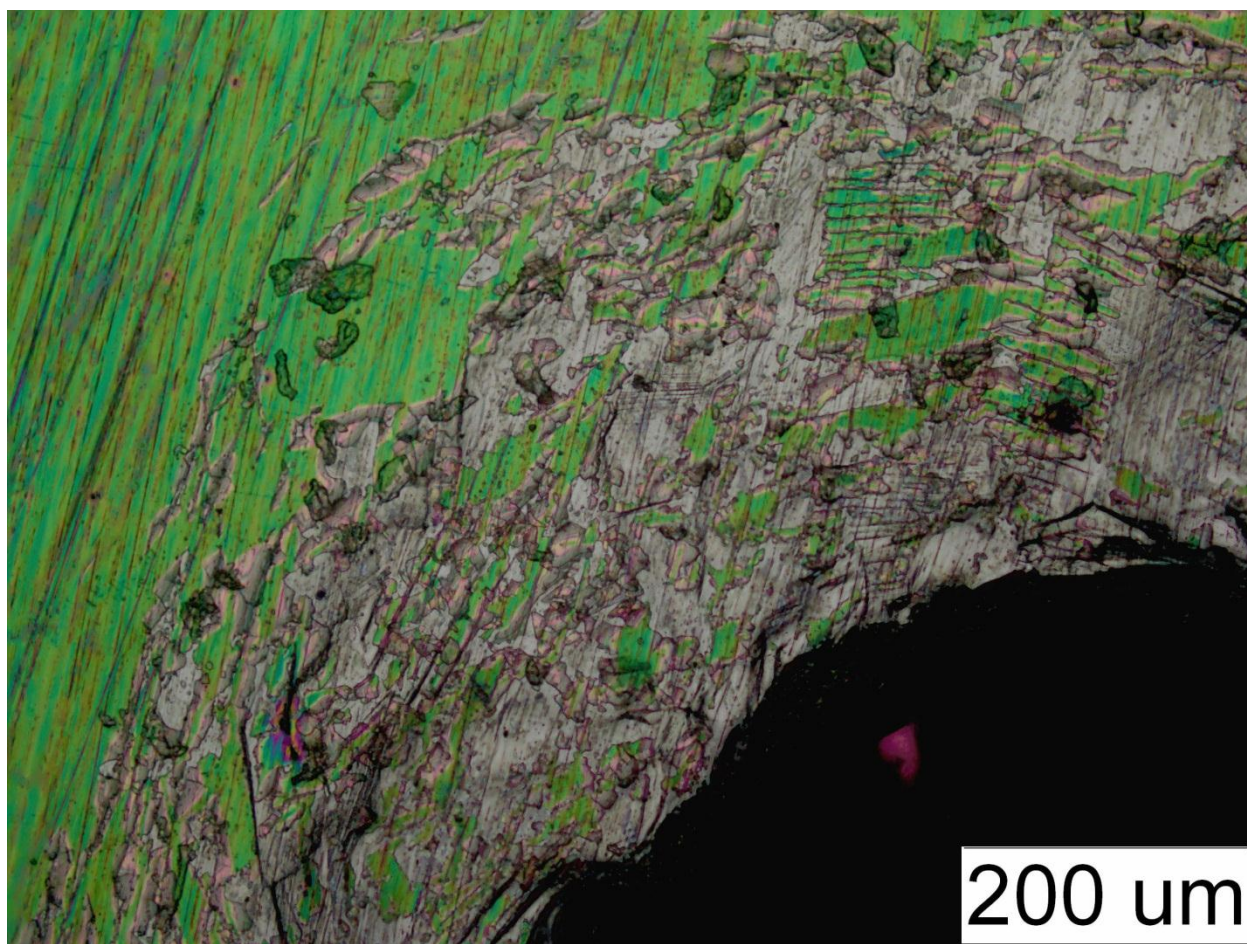
Slika 26 - Površina uzorka ZrO_2 3 D (povećanje 200x)

Na površini uzorka ZrO_2 3 D vidimo jako puno mikropukotina po cijeloj površini uzorka i delaminacija oko pukotine uzrokovane penetratorom, te je zato ovaj uzorak smješten u 6. razred po normi VDI 3198. Ovaj uzorak je primjer loše prionjivosti, najlošije od šest obrađenih uzoraka.

7.5. Rezultati prionjivosti uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A



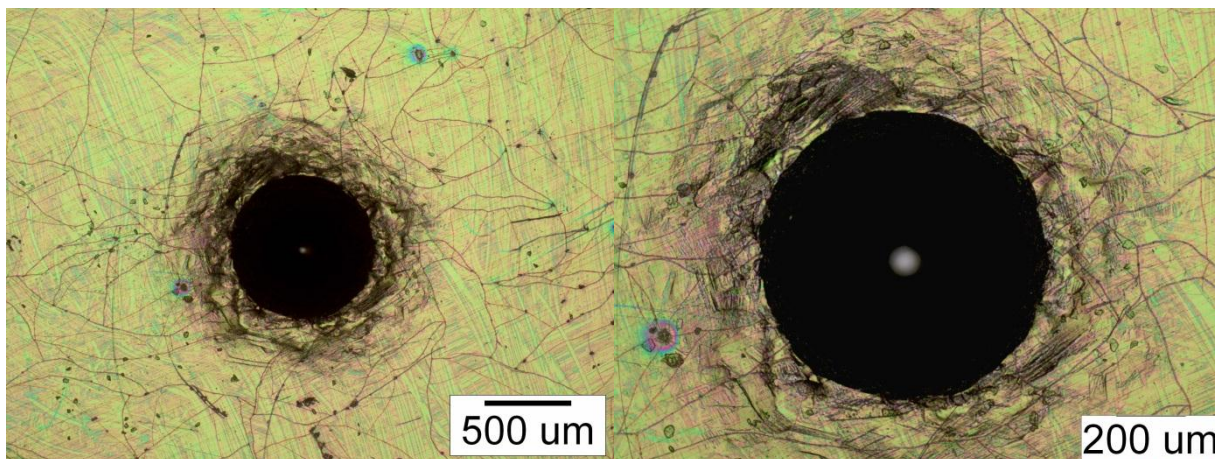
Slika 27 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A (povećanje lijevo 50x i desno 100x)



Slika 28 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A (povećanje 200x)

Na površini uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A vidimo ne tako puno mikropukotina ali zato delaminacija oko pukotine ima jako puno. Ovaj uzorak je smješten u 5. razred po normi VDI 3198. Ovaj uzorak je također primjer loše prionjivosti, druge najlošije od šest obrađenih uzoraka.

7.6. Rezultati prionjivosti uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B

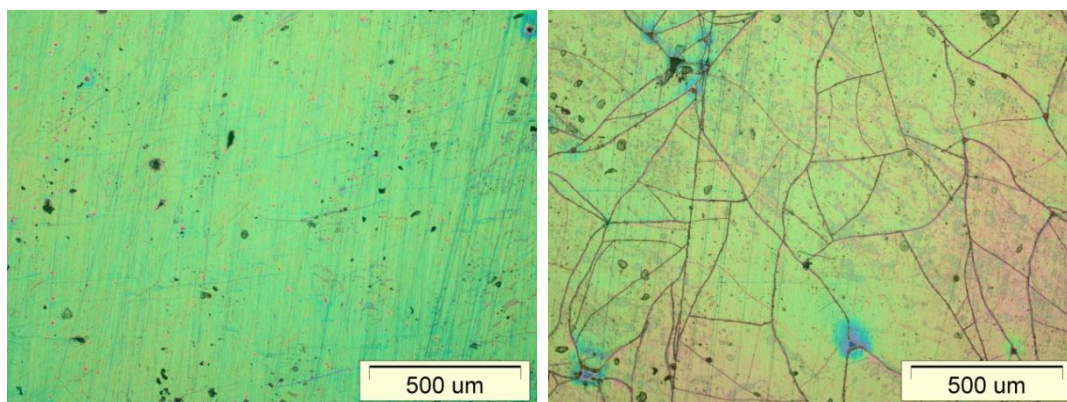


Slika 29 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B (povećanje lijevo 50x i desno 100x)



Slika 30 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B (povećanje 200x)

Na površini uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B vidimo dosta mikropukotina po cijeloj površini uzorka ali zato jako malo delaminacija oko pukotine. Ovaj uzorak je smješten u 3. razred po normi VDI 3198. Pukotine koje vidimo na dijelu površine udaljenom od otiska ne potječu od utiskivanja nego postoje od prije, vidljivo je iz slike 31 koja pokazuje površinu uzorka prije utiskivanja penetratora. Kao što je prije navedeno, one su vjerojatno nastale prilikom procesa kalciniranja.



Slika 31 - Površina uzorka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A (lijevo) i $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B (desno)

7.7. Analiza rezultata

Rezultati prionjivosti prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Razredi prionjivosti ispitivanih prevlaka

Uzorak	Napomena	Razred prionjivosti
TiO ₂ 2 D	Temperatura kalciniranja 500°C	1.
TiO ₂ 4 D	Temperatura kalciniranja 400°C	1.
ZrO ₂ 2 C	Temperatura kalciniranja 600°C	1.
ZrO ₂ 3 D	Temperatura kalciniranja 400°C	6.
TiO ₂ -ZrO ₂ 1 A	Kalciniranje nakon svakog sušenja na temperaturi 500°C	5.
TiO ₂ -ZrO ₂ 2 B	Kalciniranje samo nakon zadnjeg sušenja na temperaturi 500°C	3.

Najbolju prionjivost imaju TiO₂ prevlake. I uzorak TiO₂ 2 D i TiO₂ 4 D su smješteni u 1. razred po normi VDI 3198, što je najbolja skupina. Osim što imaju najmanje mikropukotina, rasprostranjene su samo malo oko pukotine za razliku od uzorka koji slijedi.

Oba uzorka na kojima su nanesene ZrO₂ prevlake su popucale po cijeloj površini. Razlog tome nije loša prionjivost nego je do pucanja prevlake došlo prilikom procesa kalciniranja. Uzorak ZrO₂ 2 C ima malo mikropukotina i smješten je u 1. razred za razliku od uzorka ZrO₂ 3 D koji ima i puno mikropukotina i delaminacija te je smješten u 6. razred, odnosno ima lošu prionjivost (najlošiju u ovom radu).

Uzorci na kojima su nanešene TiO₂-ZrO₂ prevlake se isto jako razlikuju jedan od drugoga. Uzorak TiO₂-ZrO₂ 1 A je smješten u 5. razred zbog velike količine delaminacija, te nema dobru

prionjivost. Prevlaka na tom uzorku je popucala samo oko pukotine, dok je uzorak $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B smješten u 3. razred sa dobrom prionjivošću.

8. ZAKLJUČAK

U ovom radu je sol-gel tehnikom prevučeno šest uzoraka od nehrđajućeg čelika oznake X5 CrNi 18-10 (AISI 304). Na dva uzorka je nanosena sol-gel TiO_2 prevlaka postupkom uranjanja u sol, na prethodno izrezane, izbrušene, ispolirane i dobro očišćene uzorke. Prevlake su uranjane brzinom 100mm/min te nakon uranjanja držani su u solu 3 minute kako bi se omogućilo kvašenje podloge. Brzina izranjanja je bila jednaka kao i brzina uranjanja. Nakon svakog od 3 postupka uranjanja, držanja i izranjanja, uzorci su sušeni na zraku u trajanju od 1h te nakon toga su sušeni u sušioniku na 100 °C u trajanju od 1h. Postupak uranjanja, držanja i izranjanja ponavljan je 3 puta da bi povećali debljinu sloja. Nakon navedenih postupaka, jedan od uzoraka (TiO_2 2 D) je kalciniran na temperaturi 500 °C, a drugi (TiO_2 4 D) na temperaturi 400 °C. Temperatura ugrijavanja je bila postepena i iznosila je 2 °C po minuti. Na druga dva uzorka je nanosena sol-gel ZrO_2 prevlaka istim postupkom, istom brzinom uranjanja i izranjanja, jednako dugo držana na kvašenju i tri puta je ponovljen postupak, ali su sušeni na zraku u trajanju od 30 min te 1 sat u sušioniku na 100°C. Temperatura ugrijavanja je bila postepena i iznosila je 5 °C po minuti. Jedan uzorak (ZrO_2 3 D) je kalciniran na temperaturi 600°C u trajanju od 1h dok je drugi (ZrO_2 2 C) kalciniran na temperaturi 400°C u trajanju od 1h. Oba uzorka su hlađena u peći. Na posljednja dva uzorka je nanosena sol-gel $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ prevlaka potpuno istim postupkom kao i sol-gel ZrO_2 prevlake. Jedan uzorak ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 1 A) je kalciniran na temperaturi 500°C nakon svakog sušenja dok je drugi uzorak ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 2 B) kalciniran samo jednom na kraju na 500°C.

Nakon nanošenja prevlaka na nehrđajući čelik ispitana je njihova prionjivost Rockwell C postupkom te proučavanjem pukotine mikroskopom može se zaključiti da temperatura kalciniranja može značajno utjecati na prionjivost prevlake.

9. LITERATURA

- [1] http://www.titansisak.hr/pdf/Primjena_prevlaka_u_industriji.pdf, 20.8.2014.
- [2] Filetin, T.: *Suvremeni materijali i postupci*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2005.
- [3] Vugrinčić, A., Levačić L.: *Nanostrukturirani sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi*, rad za rektorovu nagradu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2013.
- [4] Ivušić, V.: *Tribologija*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 1998.
- [5] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/vrst_tros_hr.html, 20.8.2014.
- [6] Landek, D.: Podloge za vježbu iz kolegija Proizvodne tehnologije, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2013./2014.
- [7] Matijević, B.: Predavanja iz kolegija Tribologija i inženjerstvo površina, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012./2013.
- [8] Filetin, T., Grilec K.: *Postupci modificiranja i prevlačenja* – priručnik za primjenu, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [9] http://www.toa-optical.com/news/img/dip_coart.png, 25.8.2014.
- [10] http://ej.iop.org/images/0953-8984/24/19/195503/Full/cm418730f1_online.jpg, 25.8.2014.
- [11] Salopek, S.: *Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO₂ prevlaka na nehrđajućem čeliku*, rad za rektorovu nagradu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [12] <http://www.dakotamatrix.com/images/database/anatase296789b.jpg>, 25.8.2014.
- [13] http://nevada-outback-gems.com/mineral_information/rutile02.jpg, 25.8.2014.
- [14] <http://www.ne.jp/asahi/lapis/fluorite/minpho3/183brookdet-400.jpg>, 25.8.2014.
- [15] Kralj, Z., Poslijediplomski specijalistički rad, <https://bib.irb.hr/datoteka/612946.MagisterijKralj-2.doc>
- [16] Jakovljević, S., *Utjecaj dvostrukog prevlačenja na mehanička i tribološka svojstva keramičkih prevlaka*, doktorski rad, Zagreb 2007.
- [17] Filetin, T., Svojstva i primjena tehničke keramike

- [18] http://www.pcb007.com/pages/columns.cgi?clmid=%20&artid=58122&_pf_=1, 25.8.2014.
- [19] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html, 7.9.2014.
- [20] http://www.platit.com.hk/en_Technology_NewsInfo.asp?id=1028, 7.9.2014.